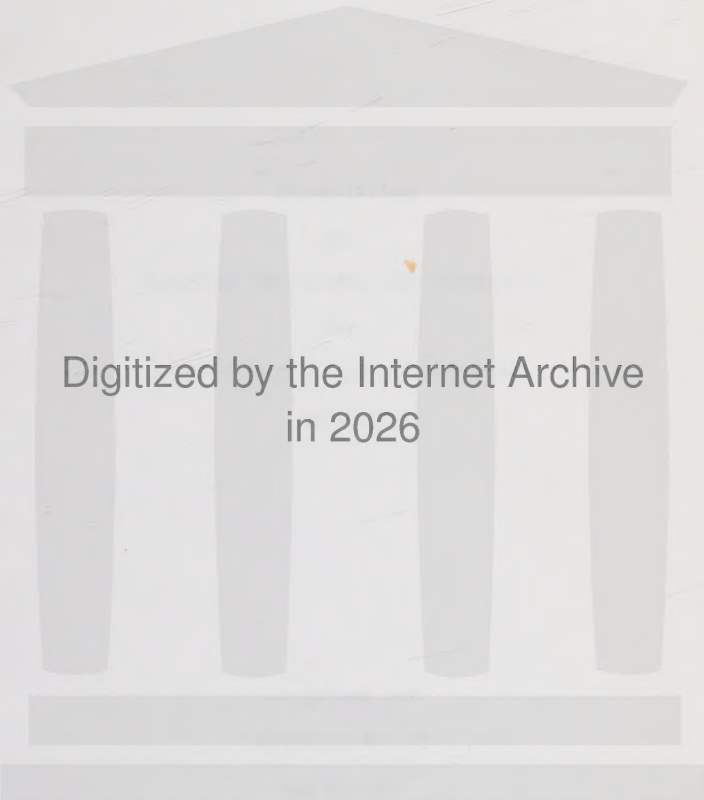




Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER
DI- UND POLYBORANE
SOWIE EISEN-SCHWEFEL-BOR-CLUSTER

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wilfried Rattay
aus Barten

Mai 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.1987

Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden geformt,
sondern durch Arbeit und eigene Leistung.

Albert Einstein

Ein Dankeschön

Sigrid, Tim
und
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1984 bis April 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. H. Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine fachliche sowie großzügige persönliche Förderung.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- meiner Frau Sigrid und meinem Sohn Tim
- meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglicht haben
- meinem Bruder Waldemar für computertechnische Hilfe
- meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Nöth
- den Arbeitskreismitgliedern; besonders den Herrn P. Kölle und A. Brandl
- Frau H. Wagner für experimentelle und zeichnerische Arbeiten
- Frau U. Stara für die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren
- den Herren P. Rahm, M. Beckmann und T. Kirsch für die Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika
- Herrn D. Loderer für einmonatige präparative Hilfe
- allen Mitarbeitern dieses Institutes

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Einleitung	1
Aufgabenstellung	2
Literatur	3

BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

1	Darstellung von Diboran(4)-Verbindungen für die Synthese von B_2Y -Dreiringen	4
1.1	Liste der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen	10
1.2	Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten	11
1.3	Zusammenfassung	12
1.4	Literatur zu Kapitel 1	15
2	Acyclische Polyborane	17
2.1	Einleitung	17
2.2	Synthese von (Amino)polyboranen	17
2.3	Synthese dihalogener (Amino)polyboran-Verbindungen	18
2.4	Liste der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen	19
2.5	Diskussion der spektroskopischen Daten	21
2.6	Literatur zu Kapitel 2	24
3	Umsetzung von Boran-Derivaten mit $tmpB=N^tBu$	25
3.1	Einleitung	25
3.2	Umsetzungen mit (Amino)dihalogенboran-Verbindungen	27
3.3	Umsetzungen mit Diboran(4)-Verbindungen	28

3.4	Umsetzung mit $B_4(NMe_2)_4Cl_2$	29
3.5	Liste der in Kapitel 3 beschriebenen Verbindungen	29
3.6	Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten	32
3.7	Röntgenstrukturanalyse von <u>3.9</u>	35
3.8	Literatur zu Kapitel 3	38
4	Amino-Cycloazapolyborane	40
4.1	Einleitung	40
4.2	1.2.3-Azadiboriridine	41
4.3	1.2.3.4-Azatriboretidin	43
4.4	1.2.3.4.5.6-Azapentaborin	43
4.5	Liste der in Kapitel 4 beschriebenen Verbindungen	44
4.6	Diskussion der spektroskopischen Daten	45
4.7	Literatur zu Kapitel 4	47
5	Synthesen von 1.3.2.4.-Chalkogenazadiboreti- dinen	48
5.1	Einleitung	48
5.2	Umsetzung von $tmpB=N^tBu$ mit BS-Heterocyclen	48
5.3	Cyclisierende Silthianspaltung	51
5.4	Insertion von S bzw. Se in die BB-Bindung eines 1.2.3-Azadiboriridins	52
5.5	Übersicht über die in Kapitel 5 beschriebenen Verbindungen	53
5.6	Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten	55
6	Synthesewege für den Aufbau von BSB-Einheiten in Dithiadiboretanen, Trithiatriboranen und Diborylsulfanen	57

6.1	Einleitung	57
6.2	Synthesen von BSB-Fragmenten durch Silthian- spaltung	59
6.3	Aufbau einer BSB-Einheit mit Alkalimetall- sulfiden	66
6.4	Schwefelinsertion in BB-Bindungen	68
6.5	Thermolyse von Fe-S-B-Cluster-Verbindungen	69
6.5.1	Einleitung	69
6.5.2	Beschreibung der Thermolysen	70
6.6	Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen	73
6.7	Diskussion der NMR-Daten	73
6.8	Röntgenstrukturanalysen von <u>6.5</u> und <u>6.2</u>	75
6.9	Literatur zu Kapitel 6	80
7	B-P-Verbindungen	84
7.1	Das $B_2(NMe_2)_2(PPh_2)_2$ als Chelatligand in der metallorganischen Chemie	84
7.1.1	Einleitung	84
7.1.2	Darstellung von <u>7.1</u> und <u>7.2</u>	85
7.1.3	Darstellung von <u>7.3</u>	86
7.1.4	Diskussion der spektroskopischen Daten	88
7.2	BP-Heterocyclen	92
7.2.1	Einleitung	92
7.2.2	Versuch der Darstellung eines 1.2.3-Phospha- diborirans	93
7.2.3	Darstellung von <u>7.10</u>	97
7.2.4	Diskussion der NMR-Spektren	97

7.3	Röntgenstrukturen	100
7.4	Literatur zu Kapitel 7	109
8	Das $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ - ein Clusterbaustein in der P- und B-Chemie	111
8.1	Einleitung	111
8.2	Darstellung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit verschiede- nen Alkalimetallhydridotrialkylboratlösungen	112
8.2.1	Zusammenfassung	113
8.3	μ -(Phosphandithiolato)bis(tricarbonyleisen)- Verbindungen	114
8.3.1	Einleitung	114
8.3.2	Darstellung von FeSP-Clustern	115
8.3.3	Diskussion der spektroskopischen Daten	116
8.3.4	Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen	118
8.4	μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Ver- bindungen	119
8.4.1	Liste der in diesem Kapitel behandelten Ver- bindungen	124
8.5	Umsetzung von μ -(Borandithiolato)bis(tricar- bonyleisen)-Verbindungen mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$	125
8.5.1	Liste der in diesem Kapitel behandelten Ver- bindungen	130
8.6	Reversible, substituentenkontrollierte Umla- gerung eines FeSB-Clusters in eine klassische und in eine nicht-klassische Struktur	131
8.7	Diskussion der spektroskopischen Daten	133
8.8	Röntgenstrukturanalysen	141

8.8.1	Röntgenstruktur von <u>8.0</u>	141
8.8.2	Röntgenstrukturen von <u>8.11</u> , <u>8.26</u> , <u>8.27</u> und <u>8.21</u>	142
8.8.3	Röntgenstrukturen von <u>8.19</u> und <u>8.20</u>	150
8.9	Diskussion der nicht-klassischen Strukturen	156
8.10	Borat-Komplexe mit dem $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$	157
8.10.1	Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen	159
8.10.2	Diskussion der NMR-Spektren	160
8.11	Literatur zu Kapitel 8	161
9	Röntgenstrukturanalysen	165
EXPERIMENTELLER TEIL		
	Versuche zu Kapitel 1	178
	Versuche zu Kapitel 2	187
	Versuche zu Kapitel 3	192
	Versuche zu Kapitel 4	200
	Versuche zu Kapitel 5	205
	Versuche zu Kapitel 6	212
	Versuche zu Kapitel 7	231
	Versuche zu Kapitel 8	240
ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE		259
	Lebenslauf	

Verwendete Abkürzungen

R	Alkyl, Aryl
X, Y	funktionelle Reste
Hal	Halogenid
Me	Methyl
Et	Ethyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
LM	Lösungsmittel
ÖV	Ölpumpenvakuum
RT	Raumtemperatur
h	Stunde
min	Minute
Rkt.	Reaktion
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
S	Singulett
D	Dublett
T	Triplett
Q	Quartett
Sept	Septett
M	Multiplett

Liste der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen

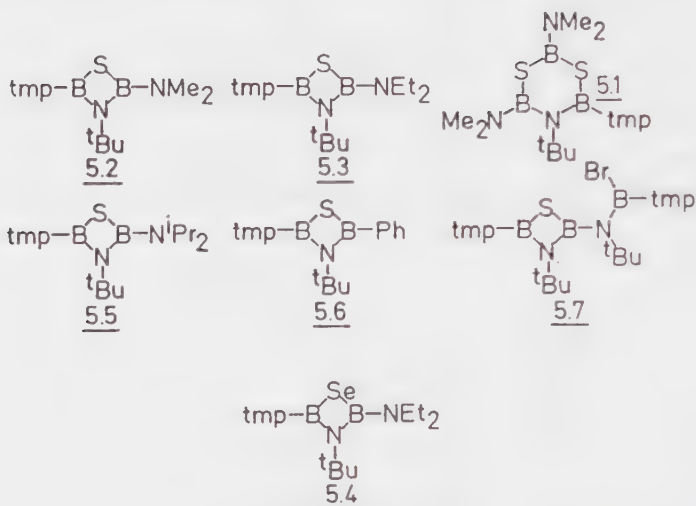
$B_2(NMe_2)_4$	<u>1.1</u>	$B_2tmp_2Br_2$	<u>1.2</u>
$B_2(NMe_2)_2Cl(NH^tBu)$	<u>1.3</u>	$B_2(NMe_2)_2(NH^tBu)_2$	<u>1.4</u>
$B_4(NMe_2)_4(NMe)_2$	<u>1.5</u>	$B_2(NMe_2)_2^tBu(NH^tBu)$	<u>1.6</u>
$B_2(NMe_2)_3(NH^tBu)$	<u>1.7</u>	$B_2^tBu_2(NH^tBu)Br$	<u>1.8</u>
$B_2^tBu_2(Me)Br$	<u>1.9</u>	$B_2^tBu_2Me_2$	<u>1.10</u>
$B_2^tBu_2Br_2$	<u>1.11</u>		

$B_2(NMe_2)_4$	<u>1.1</u>	$B_2Cl_2(NMe_2)_2$	<u>2.2</u>
$B_2Br_2(NMe_2)_2$	<u>2.3</u>	$B_3(NMe_2)_5$	<u>2.4</u>
$B_3Br_2(NMe_2)_3$	<u>2.5</u>	$B_4(NMe_2)_6$	<u>2.6</u>
$B_4Cl_2(NMe_2)_4$	<u>2.7</u>	$B_4Br_2(NMe_2)_4$	<u>2.8</u>

$Br_2BNEt_2 + tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.1</u>
$Br_2BN^iPr_2 + tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.2</u>
$B_2(OMe)_4 + tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.4</u>
$B_2(OMe)_4 + 2 tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.5</u>
$B_2Cl_2(NMe_2)_2 + tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.6</u>
$B_2Br_2(NMe_2)_2 + tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.7</u>
$B_4(NMe_2)_4Cl_2 + tmpB=N^tBu$ zu	<u>3.9</u>
$B_2(OMe)_3N(^tBu)SiMe_3$	<u>3.10</u>

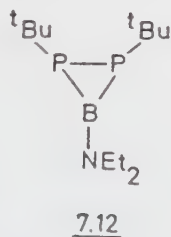
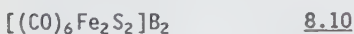
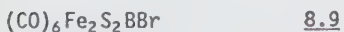
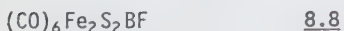
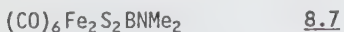
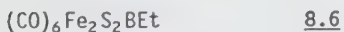
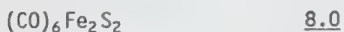
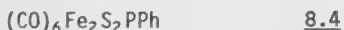
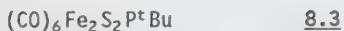
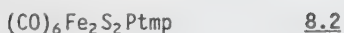
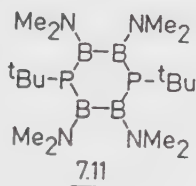
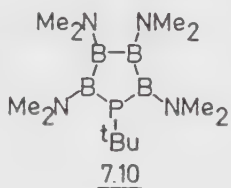
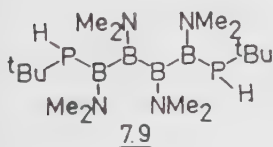
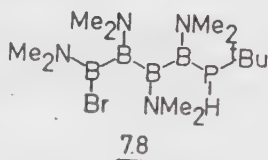
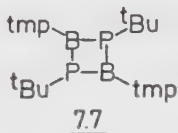
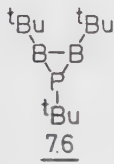
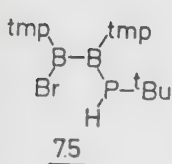
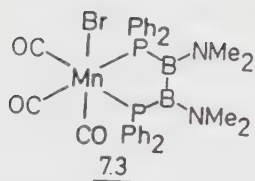
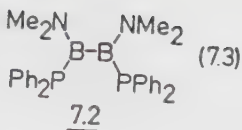
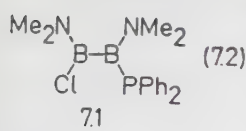
$B_2tmp_2N^tBu$	<u>4.1</u>
$B_2tmp(N^iPr_2)N^tBu$	<u>4.2</u>
$B_2tmp(NEt_2)N^tBu$	<u>4.3</u>
$B_3tmp(NMe_2)_2N^tBu$	<u>4.4</u>

Verbindungen von Kapitel 5:



$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$	<u>6.2</u>	$(\text{Me}_2\text{NBS})_2$	<u>6.1</u>
$(\text{Et}_2\text{NBS})_2$	<u>6.3</u>	$(\text{Et}_2\text{NBS})_3$	<u>6.4</u>
$(^i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$	<u>6.5</u>	$(\text{tmpBS})_2$	<u>6.6</u>
$(\text{PhBS})_2$	<u>6.7</u>	$(\text{PhBS})_3$	<u>6.8</u>
$(^t\text{BuBS})_2$	<u>6.9</u>	$(^t\text{BuBS})_3$	<u>6.10</u>
$[(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B}]_2\text{S}$	<u>6.12</u>	$(\text{BrBS})_3$	<u>6.11</u>
$(\text{PhBO})_3$	<u>6.13</u>	$(\text{HSBS})_3$	<u>6.14</u>
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{S}_2(\text{SiMe}_2)$	<u>6.15</u>	$\text{B}_3(\text{NMe}_2)_2\text{tmpS}_2$	<u>6.16</u>
$\text{B}_3(\text{NEt}_2)_3\text{S}_2$	<u>6.17</u>		

Verbindungen aus Kapitel 7



$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu zu}$	<u>8.14</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2 + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu zu}$	<u>8.15</u>
$(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCl} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu zu}$	<u>8.16</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2 + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu zu}$	<u>8.17</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Br} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu zu}$	<u>8.18</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Cl} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu zu}$	<u>8.19</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{BNMe}_2)\text{BNMe}_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{Btmp}$	<u>8.20</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMeCH}_2)_4$	<u>8.21</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}(\text{NMeCH}_2)_2^-$	<u>8.22</u>
$[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2]_2\text{B}^-$	<u>8.23</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2-9\text{BBN}^-$	<u>8.24</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BH}_2^-$	<u>8.25</u>

EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Einleitung

Alfred Stock¹⁾ gilt als Begründer der Diboran(4)-Chemie. Er beschreibt 1925 das Tetrachlordiboran(4), B_2Cl_4 , die erste bekannte Diboran(4)-Spezies, die bei der Einwirkung einer elektrischen Entladung zwischen Zinkelektroden auf gasförmiges BCl_3 entstand. Erst 35 Jahre später konnten, in unabhängigen Arbeiten, Brotherton et al.²⁾ sowie Nöth und Meister³⁾ das Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) synthetisieren. Dieses, für die Entwicklung der Diboran(4)-Chemie wichtige Edukt erhält man durch Enthalogenisieren von Bis(amino)halogenboran mit Alkalimetallen. Im Gegensatz zum Kohlenstoff zeigt dessen Nachbarlement Bor nur eine geringe Neigung zur ketten- oder ringförmigen Verknüpfung gleichartiger Atome. So dominieren in der Borchemie polyedrische Strukturen bei den Elektronenmangel-Verbindungen z.B. den höheren Boranen (Borwasserstoff-Verbindungen), den Subhalogeniden des Bors⁴⁾ (Perhalogenborane) und den Carbaboranen (Borkohlenstoff-Verbindungen). Eine ketten- oder ringförmige Verknüpfung von Boratomen kannte man zunächst nur bei den Diboran(4)-Derivaten. Timms⁵⁾ gelang die Synthese von höheren Gliedern der Polyboranfluoride B_nF_{n+2} durch Reaktion von BF mit BF_3 , nämlich B_3F_5 und " $B(BF_2)_3$ ". Die stabilisierende, elektronische und sterische Abschirmung von Dimethylamino-Gruppen nutzte K.H. Hermannsdörfer et al.⁶⁾ zum Aufbau von (Dimethylamino)polyboranen $B_n(NMe_2)_{n+2}$ ($n = 3-8$), sowie deren mono- und dihalogenierte Vertreter $B_n(NMe_2)_{n+1}Cl$, $B_n(NMe_2)_nCl_2$ ($n = 3,4$). In Anlehnung an die Synthese von $B_2(NMe_2)_4$ konnten Poly-

borane durch Enthalogenierung der entsprechenden Halogen(dimethylamino)boran-Verbindungen dargestellt werden. Eine Ringstruktur vermuteten Urry et al.⁷⁾ für das Produkt der Dimethylaminolyse von B_4Cl_4 , da im IR-Spektrum die typischen Banden für das B_4 -Tetraeder-Gerüst fehlten. Auch dem $B_4^tBu_4$ wird aufgrund NMR-spektroskopischer Daten eine Vierringstruktur zugeordnet. Durch schrittweise, nucleophile Substitution der Chloratome gegen tBu -Gruppen beim B_4Cl_4 wurde es von Morrison und Davan⁸⁾ erhalten. Die erste Röntgenbeugungsanalyse einer cyclischen Polyboran-Verbindung $(BNMe_2)_6$, Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran, gelang Nöth und Pommerening⁹⁾. Diese Verbindung kristallisierte aus einem Destillationsrückstand, der bei der Enthalogenierung von $ClB(NMe_2)_2$ angefallen war.

Aufgabenstellung

Aufgabe dieser Arbeit war es, bekannte und neue Di- sowie acyclische und cyclische Polyboran-Verbindungen zu synthetisieren und ihre Chemie, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung einer Heterocyclenchemie, zu untersuchen.

Ferner sollte ein geeignetes System zum Studium von Polyeder-Ring-Umlagerungen, d.h. der Umlagerung von klassischen in nicht-klassische Strukturen, wie sie von Köster et al.¹⁰⁾ bei der irreversiblen, thermischen Isomerisierung des C_4B_6 -Adamantans in das C_4B_6 -nido-Carbaboran beobachtet wurde, gefunden werden.

Mit der Fortführung der Untersuchungen der Chemie der Fe-S-B-Cluster, die in der Diplomarbeit¹¹⁾ begonnen wurde, sollte dieses

Gebiet z.B. durch Untersuchung der nicht vollständig aufgeklärten Halogenierung der Diboran(4)-Verbindung $(CO)_6Fe_2S_2B_2(NMe_2)_2$, abgerundet werden.

Literatur

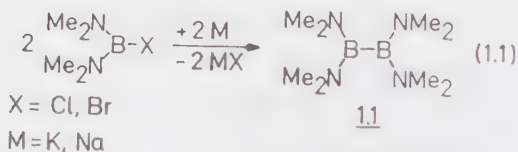
- 1) A. Stock, A. Brandt und H. Fischer, Ber. 58, 653 (1925).
- 2) R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960).
- 3) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. 94, 509 (1961).
- 4) A.K. Holliday und A.G. Massey, Chem. Rev. 62, 303 (1962).
- 5) P.L. Timms, J. Am. Chem. Soc. 89, 1629 (1967).
- 6) a) K.H. Hermannsdörfer, Dissertation, Universität München, 1966.
b) H. Nöth, P. Fritz, K.H. Hermannsdörfer, W. Meister, H. Schick und G. Schmid, Angew. Chem. 75, 1114 (1963).
c) K.H. Hermannsdörfer, E. Matejičikova und H. Nöth, Chem. Ber. 103, 516 (1970).
- 7) G. Urry, A.G. Garrett und H.I. Schlesinger, Inorg. Chem. 2, 396 (1963).
- 8) T. Davan und J.A. Morrison, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1981, 250.
- 9) H. Nöth und H. Pommerening, Angew. Chem. 92, 481 (1980).
- 10) R. Köster, G. Seidel und B. Wrackmeyer, Angew. Chem. 97, 317 (1985).
- 11) W. Rattay, Diplomarbeit, Universität München, 1984.

BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

1 DARSTELLUNG VON DIBORAN(4)-VERBINDUNGEN FÜR DIE SYNTHESE VON B_2Y -DREIRINGEN

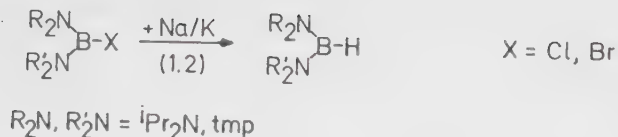
Mit der Synthese von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4), 1.1, in unabhängigen Arbeiten von Nöth^{1.1)} und Brotherton^{1.2)} durchgeführt, ist der Grundstein für die Erforschung zahlreicher Diboran(4)-Verbindungen gelegt worden^{1.3)}. Man erhält 1.1 durch reduktive Enthalogenierung von Bis(dimethylamino)halogenboranen mit Alkalimetallen.

Gleichung 1.1:



Die Versuche, Diboran(4)-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Aminoresten, durch Enthalogenierung von Bis(amino)halogenboranen und gemischt aminosubstituierten Halogenboranen mit $i\text{Pr}_2\text{N}$ - und tmp -Gruppen darzustellen, schlugen fehl. Die Umsetzungen lieferten nicht die entsprechenden Diboran(4)-Verbindungen, sondern führten zu einem Austausch der Halogen- gegen Wasserstoffatome.

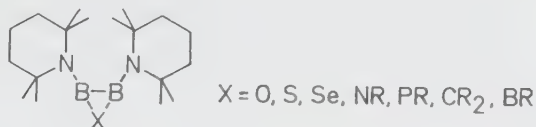
Gleichung 1.2:



Die mit Alkalimetallen erzeugten Boranradikale reagieren mit dem Lösungsmittel (Benzol, Toluol) oder den Kohlenwasserstoffresten der Aminogruppen unter radikalischer Substitution zu Hydridoborane ab^{1.4)}.

Ein geeignetes Diboran(4)-Molekül für die Synthese von Dreiringen mit einem Diborfragment ist das symmetrische $B_2tmp_2Br_2$, 1.2.

Abbildung 1.1: Eine Auswahl noch unbekannter Dreiring-Heterocyclen mit einer Diboran(4)-Einheit

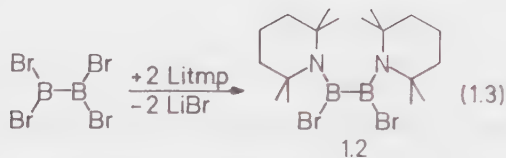


Folgende Versuche zur Darstellung von 1.2 bzw. einer seiner Vorstufen führten nicht zum Ziel:

- 1) Enthalogenierung von $tmpBBR_2$ mit einem Äquivalent $K_{2.8}/Na$ -Legierung zu 1.2.
- 2) Darstellung des gemischt substituierten Diborans $B_2tmp_2(NMe_2)_2$ durch Enthalogenierung von $NMe_2(tmp)BHal$ nach Gleichung 1.2.
- 3) Substitution der Halogene von $B_2(NMe_2)_2X_2$ mit $Litmp^{1.5)}$.
- 4) Umaminierung von $B_2(NMe_2)_4$ mit $tmpH$ zu B_2tmp_4 .

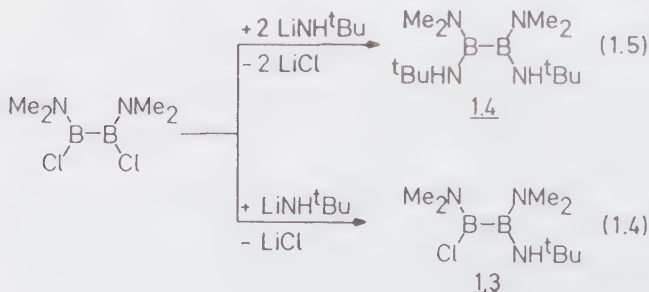
Deshalb wurde in Anlehnung an die Ergebnisse von Hauboldt^{1.6)} (Darstellung von $B_2Cl_2[N(SiMe_3)_2]_2$ aus B_2Cl_4 und Natriumamid) Tetrabromdiboran(4), B_2Br_4 ^{1.7)}, mit zwei Äquivalenten Litmp zur Umsetzung gebracht.

Gleichung 1.3:



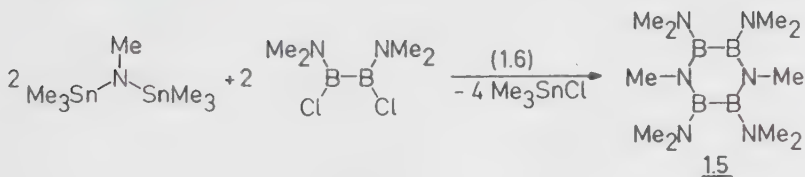
Eine weiteres Edukt, 1.3, zur Synthese von B_2N -Drei- bzw. B_4N -Sechsringen wird durch Umsetzung des leicht zugänglichen $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit $LiNH^tBu$ erhalten. Als spektroskopisches Vergleichssystem wurde parallel dazu $B_2(NMe_2)_2(NH^tBu)_2$, 1.4, dargestellt. Mit der Synthese von 1.4 konnte NMR-spektroskopisch ausgeschlossen werden, dass 1.3 bei der Destillation in 1.1 und 1.4 disproportioniert.

Gleichungen 1.4 und 1.5:



H. Pommerening^{1,8)} stellte mit Hilfe der doppelten Stannazanspaltung das am Stickstoff methylsubstituierte 1,4,2,3,5,6-Diazatetraborin, 1.5, dar.

Gleichung 1.6:

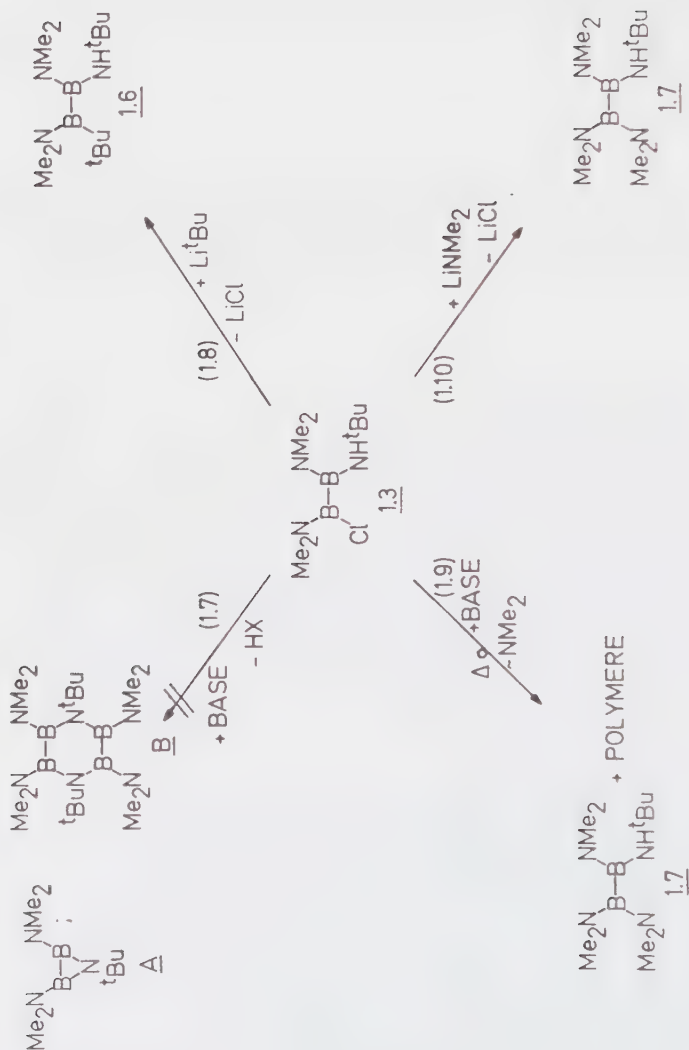


Mit Hilfe einer basenkatalysierten HX-Abspaltung aus 1.3 nach Gleichung 1.7 sollte geklärt werden, ob der Raumanspruch einer tert.-Butylgruppe am Stickstoff die Reaktion sterisch zum Azadiboriridin A dirigiert oder ob wieder Diazatetraborin B entsteht. Die Umsetzung von 1.3 mit Li^tBu nach Gleichung 1.8 ergibt bei RT eine nucleophile Substitution des Chloratoms gegen die tert.-Butylgruppe zu 1.6.

Die Lithiumamide Litmp und LiN(SiMe₃)^tBu reagieren bei RT nicht mit 1.3. In siedendem Hexan findet jedoch eine basenkatalysierte Ligandenumordnung statt, die zur Disproportionierung der Diboran(4)-Verbindung 1.3 unter NMe₂-Austausch^{1,9)} zur Bildung von Polyboranen führt. Als flüchtiges Produkt wurde B₂(NMe₂)₃NH^tBu, 1.7, isoliert.

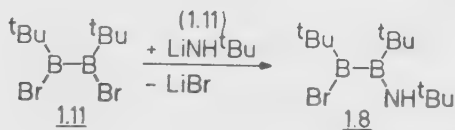
Letzteres konnte, auf unabhängigem Wege, durch Umsetzung von 1.3 mit LiNMe₂ (Gleichung 1.10) dargestellt werden.

Gleichungen 1.7-1.10:



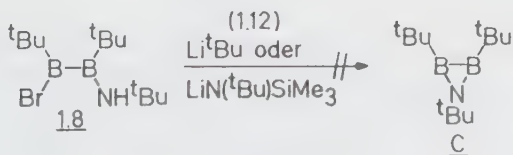
Aminogruppen stabilisieren Diboran(4)-Verbindungen durch BN- π -Rückbindung¹⁻¹⁰⁾. Ihr Ersatz durch Alkylgruppen führt zu einer Abnahme der thermischen Stabilität der Diboran(4)-Verbindungen. So disproportioniert das sterisch anspruchsvolle $B_2^tBu_2Br_2$ langsam bei RT unter BB-Bindungsspaltung¹⁻⁸⁾; es muß deshalb für Synthesen frisch dargestellt werden. Seine Umsetzung mit $LiNH^tBu$ liefert stabiles, destillierbares 1.8.

Gleichung 1.11:



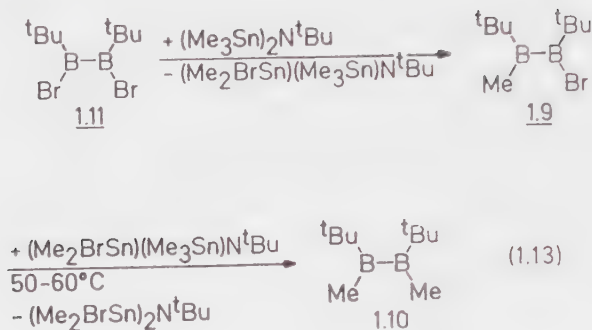
Dessen Dehydrohalogenierung mit den Basen Li^tBu und $LiN(SiMe_3)^tBu$ ergibt kein Azadiboriridin C. 1.8 bleibt unangegriffen.

Gleichung 1.12:



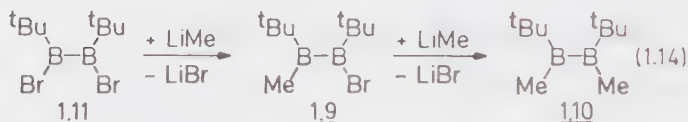
Die doppelte Stannazanspaltung von $(Me_3Sn)_2N^tBu$ mit $B_2^tBu_2Br_2$ führte ebenfalls nicht zum BBN-Dreiring. Bei RT erfolgt ein Br/Me-Austausch mit einer $SnMe_3$ -Einheit des Distannylamins unter Ausbildung von $B_2(Br)(Me)^tBu_2$, 1.9, und bei der Destillation, in der Hitze, eine zweite Methylierung zu $B_2Me_2^tBu_2$, 1.10.

Gleichung 1.13:



1.9 und 1.10 werden auch bei der stufenweisen Methylierung von $\text{B}_2^t\text{Bu}_2\text{Br}_2$ mit LiMe erhalten.

Gleichung 1.14:



1.1 Liste der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$	<u>1.1</u>	$\text{B}_2\text{tmp}_2\text{Br}_2$	<u>1.2</u>
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}^t\text{Bu})$	<u>1.3</u>	$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2$	<u>1.4</u>
$\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$	<u>1.5</u>	$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2^t\text{Bu}(\text{NH}^t\text{Bu})$	<u>1.6</u>
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3(\text{NH}^t\text{Bu})$	<u>1.7</u>	$\text{B}_2^t\text{Bu}_2(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Br}$	<u>1.8</u>
$\text{B}_2^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{Br}$	<u>1.9</u>	$\text{B}_2^t\text{Bu}_2\text{Me}_2$	<u>1.10</u>
$\text{B}_2^t\text{Bu}_2\text{Br}_2$	<u>1.11</u>		

Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht; ihre NMR-Daten finden sich in den Tabellen 1.1 und 1.2.

Tabelle 1.1: ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 1.1-1.7 (in ppm, LM C_6D_6 , Halbhöhenbreiten in Hz in Klammern)

Nr	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>1.1</u>	37.9 (156)	41.8, 37.6	2.60, 2.52
<u>1.3</u>	41.6	49.0 $\underline{\text{CMe}_3}$	2.71, 2.63
	30.8	42.3, 37.4	2.46 breit
		33.4 $\underline{\text{CMe}_3}$	1.20 $\underline{\text{CMe}_3}$
<u>1.4</u>	33.2 (323)	49.6 $\underline{\text{CMe}_3}$	2.68, 2.40
		42.8, 35.3	1.22 $\underline{\text{CMe}_3}$
		33.5 $\underline{\text{CMe}_3}$	
<u>1.6</u>	54.3	52.0 NCMe_3	2.76, 2.72
	42.0	48.2, 40.1	2.53
		43.6, 43.4	1.28 NCMe_3
		35.1 NCMe_3	1.25 $\underline{\text{CMe}_3}$
		30.7 $\underline{\text{CMe}_3}$	
		21.6 $\underline{\text{CMe}_3}$	
<u>1.7</u>	34.0 (511)	49.0 $\underline{\text{CMe}_3}$	2.68 breit
		41.9 breit	1.18 $\underline{\text{CMe}_3}$
		33.2 $\underline{\text{CMe}_3}$, breit	
<u>1.2</u>	37.0 (494)	59.0, 58.4 $\underline{\text{C}1,5}$	1.74 $\underline{\text{H}2,3,4}$
		39.2, 37.7 $\underline{\text{C}2,4}$	1.49, 1.42 $\underline{\text{H}6,7}$
		33.9, 32.6, 32.5,	
		30.8 $\underline{\text{C}6,7}$	
		15.4 $\underline{\text{C}3}$	

Tabelle 1.2: ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 1.8-1.11 (in ppm, LM C_6D_6 , Halbhöhenbreiten in Hz in Klammern)

Nr	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>1.11</u>	88.0	30.1	1.14
<u>1.8</u>	97.0	50.5 NCMe_3	1.19 NCMe_3
	47.5	32.3 NCMe_3	0.98, 0.94
		30.0, 29.0	
<u>1.10</u>	101.3 (197)	27.2	0.91
			0.82 Me
<u>1.9</u>	94.7 (192)	27.7, 27.0	1.01, 0.95
			0.88 Me

1.2 Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten

Zu Vergleichszwecken wurden auch die NMR-Daten der Ausgangsverbindungen 1.1 und 1.11 in die Tabellen 1.1 bzw. 1.2 aufgenommen. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung von 1.2 ist mit dem von Haubold¹⁻⁶⁾ beschriebenen Diboran(4) $\text{B}_2\text{Cl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, ($\delta^{11}\text{B} = 37.0$ ppm) identisch. Zwischen brom- und chlosubstituierten (Amino)diboran(4)-Verbindungen besteht kaum ein Unterschied in der $\delta^{11}\text{B}$ -Abschirmung, wie das Beispiel von $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 38$ ppm) und $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 38$ ppm) zeigt¹⁻¹²⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten jeweils zwei Signale für C2,4 und C1,5 jedoch vier für C6,7 der tmp-Gruppen auf, ein Zeichen für gehinderte Rotation um die BN-Bindungsachse.

Bei 1.3 ist das ^{11}B -NMR-Signal bei 41.6 ppm dem $\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ - und das bei 30.8 ppm dem $\text{B}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{NMe}_2$ -Fragment zuzuordnen, da dieses

Boratom wegen zweier Aminoreste die größere Elektronendichte aufweist. Während das ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 1:1 für die Dimethylaminogruppen zeigt, findet man im ^1H -NMR-Spektrum ein aufgespaltetes und ein breites Signal. Letzteres ist der Dimethylaminogruppe in Nachbarschaft zum Tert.-butylaminorest zuzuordnen; es befindet sich bei RT am Koaleszenzpunkt. Das Doppelsignal der Dimethylaminogruppe, die in Nachbarschaft zum elektronegativen Chloratom steht, belegt gehinderte Rotation um die BN-Bindungsachse, Folge einer BN- π -Bindung.

Das symmetrische Diboran 1.4 zeigt die seiner Struktur entsprechenden NMR-Signale.

1.6 ist 1.3 ähnlich, da nur das Chlor gegen die tert.-Butylgruppe ausgetauscht ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind aus sterischen Gründen die NMe_2 -Reste in vier Signale aufgespalten. Das bei höherer Frequenz liegende ^{11}B -NMR-Signal (54.3 ppm) stammt von der $\text{B}(\text{tBu})\text{NMe}_2$ - und das bei 42.0 ppm von der $\text{B}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{NMe}_2$ -Gruppe. $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{Me}^{1\cdot 13)}$ hat vergleichbare Verschiebungen von 36.3 und 49.4 ppm.

Bei 1.7 findet sich trotz verschiedener NMe_2 -Reste nur ein breites Signal im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum.

Die Einführung einer tert.-Butylaminogruppe bei 1.8 entschirmt die $\text{B}(\text{tBu})\text{Br}$ -Gruppe im ^{11}B -NMR-Spektrum um 9 ppm bezogen auf die Ausgangsverbindung 1.11. Im erwarteten Bereich findet man $\delta^{11}\text{B}$ für die $\text{B}^t\text{Bu}(\text{NH}^t\text{Bu})$ -Einheit bei 47.5 ppm.

Für die Zuordnung der Signale von 1.9 und 1.10 stehen mit $\text{B}_2^t\text{Bu}_3\text{Me}^{1\cdot 11)}$ und $\text{B}_2(\text{tBu})_3(\text{neopentyl})^{1\cdot 14)}$ geeignete Vergleichsverbindungen zur Verfügung. Ihre ^{11}B -Signale um 103 ppm

entsprechen den 101.3 ppm für peralkyliertes 1.10. Überraschend ist, dass bei 1.9 für zwei unterschiedliche Boratome nur ein Signal bei 94.7 ppm beobachtet wird. Mit $\delta^1\text{H} = 1.02$ und 1.04 ppm für die ^tBu -Gruppe und $\delta^1\text{H} = 0.86$ ppm für die Me-Gruppe von $\text{B}_2^t\text{Bu}_3\text{Me}$ im ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den analogen Werten für 1.9 und 1.10.

1.3 Zusammenfassung

In $\text{B}_2\text{tmp}_2\text{Br}_2$, 1.2, läge eine ideale Ausgangsverbindung für die Synthese von Dreiringen vor. Der sterische Anspruch der beiden tmp-Reste ist jedoch so groß, dass ein nucleophiler Angriff (gezeigt am Beispiel von $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$, Kapitel 7) nicht mehr möglich ist. Daher empfiehlt es sich, von der Cl- bzw. F-substituierten Verbindungen auszugehen.

Arbeitet man mit NMe_2 -substituierten Boranen, so ist darauf zu achten, dass man bei höheren Temperaturen¹⁻⁹⁾ immer mit einer NMe_2 -Gruppenwanderung zu rechnen hat. Bei Monoboran-Verbindungen bildet sich dabei stabiles $\text{B(NMe}_2)_3$ und bei Diboran(4)-Verbindungen $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$, 1.1.

1.4 Literaturverzeichnis von Kapitel 1

- 1.1) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. 94, 509 (1961).
- 1.2) R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960).
- 1.3) a) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 22, Borverbindungen Teil 4, 268 (1975).
- b) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 23, Borverbindungen Teil 5, 117 (1975).
- c) Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, B Boron Compounds, 2nd Supplement, Volume 1, 66 (1983).
- 1.4) Das Massenspektrum von $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{BH}$ zeigt ein etwa gleichintensives Isotopenmuster für $\text{M}-\text{H}_2$.
- 1.5) Bericht zum Fortgeschrittenen-Praktikum von W. Rattay, Universität München 1983.
- 1.6) W. Haubolt, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart 1975.
- 1.7) H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber. 114, 398 (1981).
- 1.8) H. Pommerening, Dissertation, Universität München, 1980.
- 1.9) Bei der reduktiven Enthalogenierung von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ zu $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ wurde festgestellt, dass in siedendem Pentan, im Gegensatz zu siedendem Hexan, keine Amingruppenwanderung stattfindet (erkennbar an der Bildung von Polyboranen).
- 1.10) E.L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, New York - London - Sydney, 389 (1967).
- 1.11) W. Biffar, H. Nöth und H. Pommerening, Angew. Chem. Intern.

Ed. 19, 56 (1980); Angew. Chem. 92, 63 (1980).

1.12) H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR-Spectroscopy of Boron Compounds, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg- New York 1978.

1.13) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

1.14) K. Schluter und A. Berndt, Angew. Chem. Intern. Ed. 19, 57 (1980); Angew. Chem. 92, 64 (1980).

2 ACYCLISCHE POLYBORANE

2.1 Einleitung

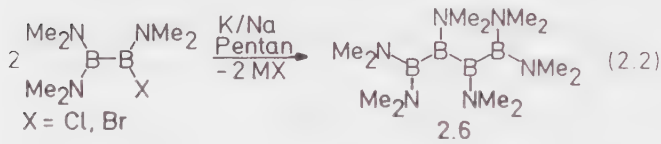
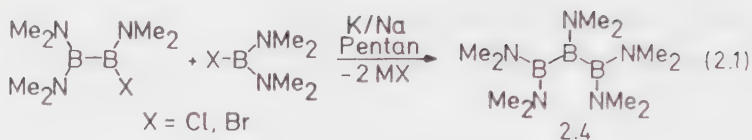
Lineare (Dimethylamino)polyborane, $B_n(NMe_2)_{n+2}$ ($n = 3-8$) und die mono- und dihalogenierten Vertreter, $B_n(NMe_2)_{n+1}X$ und $B_n(NMe_2)_nX_2$ ^{2.1)} ($n = 3, 4$; $X = Cl$)^{2.1)}, sind von der Arbeitsgruppe H. Nöth^{2.2)} systematisch untersucht worden. Die bei den Diboran-(4)-Verbindungen beobachtete Verknüpfung von Boratomen durch Einfachbindungen konnte für diese Polyborane durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

Im Hinblick auf die geplanten Synthesen neuartiger Heterocyclen mit B_n -Fragmenten mußten neue dihalogenierte Vertreter der Tri- und Tetraborane dargestellt bzw. die Synthesen bereits bekannter Verbindungen optimiert werden. Ferner waren sie möglichst vollständig NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.

2.2 Synthese von (Amino)polyboranen, $B_n(NMe_2)_{n+2}$

Die Darstellung der Dimethylaminopolyborane^{2.2)} $B_3(NMe_2)_5$, 2.4, und $B_4(NMe_2)_6$, 2.6, erfolgt, analog zur Darstellung von $B_2(NMe_2)_4$ ^{1.1, 1.2)}, 1.1, durch Enthalogenieierung geeigneter Dimethylamino(monohalogen)boran-Verbindungen mit K/Na-Legierung.

Gleichung 2.1 und 2.2:



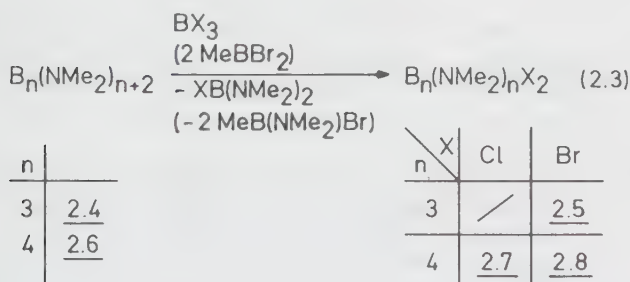
Nach Brotherton et al.^{1,2)} verläuft die Enthalogenerung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$ zu 1.1 für X = Br schneller und in besseren Ausbeuten als für X = Cl. Diese Erfahrung konnte bei der Darstellung von 2.6 nach Gleichung 2.2 bestätigt werden. So erhält man bei zwei parallel, unter gleichen Reaktionsbedingungen, durchgeführten Ansätzen für X = Br 34% und für X = Cl nur 24% 2.6. Im Gegensatz zu Angaben von K.H. Hermannsdörfer^{2,2)} erhält man spektroskopisch reine Produkte bei der destillativen Aufarbeitung. Die Ausbeute für 2.6 wurde von 11 auf 38% und für 2.4 von 5.5 auf 15% gesteigert.

2.3 Synthese dihalogenerter (Amino)polyboran-Verbindungen

Durch Umsetzung der (Amino)polyborane 2.4 und 2.6 mit BX_3 (X = Cl, Br) bzw. MeBBR_2 ^{2,3)} lassen sich die Dihalogen(dimethylamino)polyboran-Verbindungen $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Br}_2$, 2.5 und $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{X}_2$, 2.7 (X = Cl)

und 2.8 (X= Br), darstellen. Bei den dihalogenierten (Amino)polyboranen handelt es sich nicht, wie berichtet, um instabile Verbindungen, die sich unter Dunkelfärbung zersetzen²⁻²⁾, sondern um destillierbare, farblose Feststoffe, die längere Zeit bei RT unter Inertgasatmosphäre gelagert werden können. Das Bromierungsreagenz MeBBr₂ hat gegenüber BBr₃ den Vorteil, dass das durch Me₂N/Br-Austausch gebildete, leichtflüchtige MeB(NMe₂)Br gut vom Produkt abgetrennt werden kann.

Gleichung 2.3:



2.4 Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen

B ₂ (NMe ₂) ₄	<u>1.1</u>	B ₂ Cl ₂ (NMe ₂) ₂	<u>2.2</u>
B ₂ Br ₂ (NMe ₂) ₂	<u>2.3</u>	B ₃ (NMe ₂) ₅	<u>2.4</u>
B ₃ Br ₂ (NMe ₂) ₃	<u>2.5</u>	B ₄ (NMe ₂) ₆	<u>2.6</u>
B ₄ Cl ₂ (NMe ₂) ₄	<u>2.7</u>	B ₄ Br ₂ (NMe ₂) ₄	<u>2.8</u>

Tabelle 2.1: ^{11}B - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 1.1 und 2.2-2.9 (in ppm, LM C_6D_6 , integrierte Intensitäten in Klammern, die Buchstaben und Zahlen hinter den Verschiebungen beziehen sich auf Abbildung 2.1)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$	36.8	41.3	2.64
<u>1.1</u>			
$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$	37.5	41.9 37.6	2.55 2.45
<u>2.2</u>		(1:1)	(1:1)
$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$	38.0	42.6 40.1	2.60 2.44
<u>2.3</u>		(1:1)	(1:1)
$\text{B}_3(\text{NMe}_2)_5$	60.2 B2 36.9 B1,3	46.1 b 41.4 a	2.86 b 2.65 a
<u>2.4</u>	(1:2)	(1:4)	(1:4)
$\text{B}_3\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_3$	50.1 B2 40.3 B1,3	45.3 b 43.4 a 40.2 a'	2.81 b 2.72 a 2.63 a'
<u>2.5</u>	(1:2)	(1:1:1)	(1:1:1)
$\text{B}_4(\text{NMe}_2)_6$	61.3 B2,3 37.6 B1,4	46.1 b 41.4 a	2.87 b 2.67 a
<u>2.6</u>	(1:1)	(1:2)	(1:2)
$\text{B}_4\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_4$	55.8 B2,3 42.3 B1,4	46.2 b 45.9 b' 41.6 a 37.5 a'	2.84 b 2.71 a/b' 2.57 a'
<u>2.7</u>	(1:1)	(1:1:1:1)	(1:2:1)
$\text{B}_4\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_4$	54.5 B2,3 42.1 B1,4	46.1 b 46.0 b' 42.4 a 40.1 a'	2.88 b 2.79 b' 2.70 a 2.59 a'
<u>2.8</u>	(1:1)	(1:1:1:1)	(1:1:1:1)

2.5 Diskussion der spektroskopischen Daten

Von den literaturbekannten Verbindungen^{2,2)} waren von 2.4 und 2.6 die ^{11}B - und ^1H -NMR- sowie IR-, UV- und MS-Spektren bekannt, von 2.7 lediglich die Elementaranalyse. Aus diesem Grund wurden alle, in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Daten sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

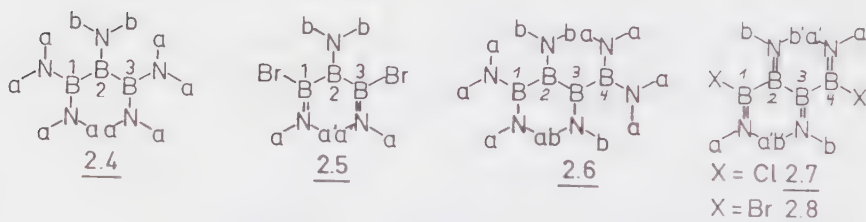
Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von 2.4 und 2.6 wurden bereits diskutiert^{2,2)}. Bei 2.6 kann keine Aufspaltung der NMe_2 -Gruppen in 2,3-Stellung im ^1H -Spektrum (auch bei verschiedenen Konzentrationen von 2.6 in C_6D_6) beobachtet werden. Vielmehr finden sich, wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, zwei Signale im Flächenverhältnis von 1:2, d. h. die Dimethylaminogruppen in 2,3- und die in 1,4-Stellung sind magnetisch äquivalent.

Aus Vergleichsgründen wurden NMR-Daten der Diboran(4)-Verbindungen 2.2 - 2.3 in die Tabelle 2.1 aufgenommen. So zeigen die Tetraboran(6)-Verbindungen 2.7 und 2.8 wie die Diboran(4)-Verbindungen 2.2 und 2.3 keinen Unterschied der ^{11}B -Abschirmungen trotz unterschiedlicher Halogensubstitution. Für 2.5, 2.7 und 2.8 wird das Signal bei höheren Frequenzen, den in der Kette befindlichen Boratomen und das Signal bei tieferen Frequenzen, den endständigen Boratomen B1,4 bzw. B1,3 zugeordnet.

Die (Amino)polyborane 1.1, 2.4 und 2.6 zeigen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum für die Dimethylaminogruppen, aufgrund der freien Drehbarkeit um die BN-Bindungsachse, je ein Signal für magnetisch äquivalente Gruppen. Bei den Halogen(amino)polyboranen liegen hingegen stärkere BN- π -Bindungen vor, um die mit elektro-

negativen Halogenen substituierten Boratome elektronisch abzusättigen. Dadurch wird die freie Drehbarkeit der NMe_2 -Reste aufgehoben und sie spalten in zwei Signale auf. Durch den Vergleich mit den Diboran(4)-Verbindungen 2.2 und 2.3 können die ^1H - und ^{13}C -Signale eindeutig den verschiedenen Dimethylaminogruppen zugeordnet werden.

Abbildung 2.1: Die mit zwei Strichen gezeichneten Bindungen zwischen den Bor- und Stickstoffatomen zeigen gehinderte Rotation um die BN-Bindungsachse, im Vergleich zur NMR-Zeitskala, an.



Massenspektren wurden von 2.5 und 2.8 angefertigt. Sie bestätigen den monomeren Charakter dieser Verbindungen.

Abbildung 2.2: Berechnete und gefundene Isotopenmuster der Molekulationen von 2.5 und 2.8.

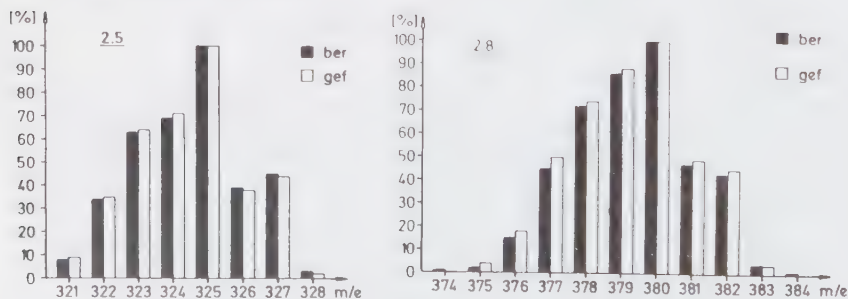


Tabelle 2.2: Zusammenstellung der wichtigsten Fragmente von 2.5 und 2.8 sowie deren Massen und Intensitäten bei 70 eV.

2.8

Fragment	Masse	Intensität
M	380	8.1
M-15	365	8.6
B ₂ (NMe ₂)Br	189	8.1
B ₂ (H)(NMe ₂)Br	146	11.4
B(Br)NMe ₂	134	21.8
B ₂ (NMe ₂) ₂	110	100
B ₂ (NMe ₂) ₂ -15	95	22.3

2.5

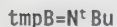
M	325	37.6
M-15	310	99.5
B ₂ (NMe ₂) ₂ Br	189	100
B ₂ (NMe ₂) ₂ Br-15	173	33.9
B ₂ (H)(NMe ₂)Br	146	78.5
B(Br)NMe ₂	134	88.7

IR-Spektren wurden von den dibromierten Verbindungen 2.5 und 2.8 angefertigt. Sie sind im experimentellen Teil, im Anschluss an die betreffenden Synthesevorschriften, abgebildet.

2.6 Literaturverzeichnis von Kapitel 2

- 2.1) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 22, Borverbindungen Teil 4, 279 (1975).
- 2.2) a) H. Nöth, Angew. Chem. 75, 421 (1963).
b) H. Nöth, P. Fritz, K.H. Hermannsdörfer, W. Meister, H. Schick und G. Schmid, Angew. Chem. 75, 1114 (1963).
c) K.H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova und H. Nöth, Chem. Ber. 103, 516 (1970).
d) K.H. Hermannsdörfer, Dissertation, Universität München, 1966.
- 2.3) H. Nöth, H. Schick und W. Meister, J. Organomet. Chem. 1, 401 (1964).

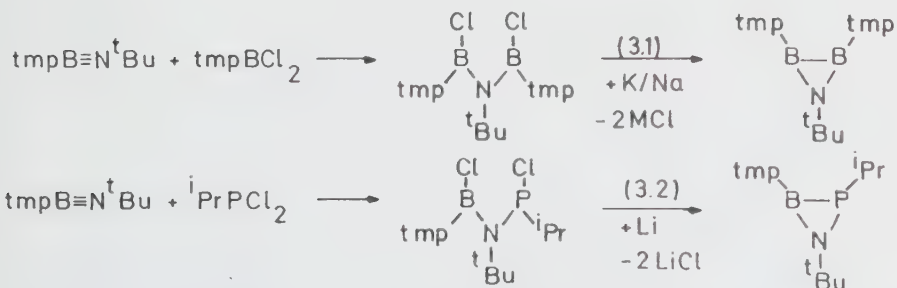
3 UMSETZUNG VON BORAN-DERIVATEN MIT DEM AMINO(IMINO)BORAN



3.1 Einleitung

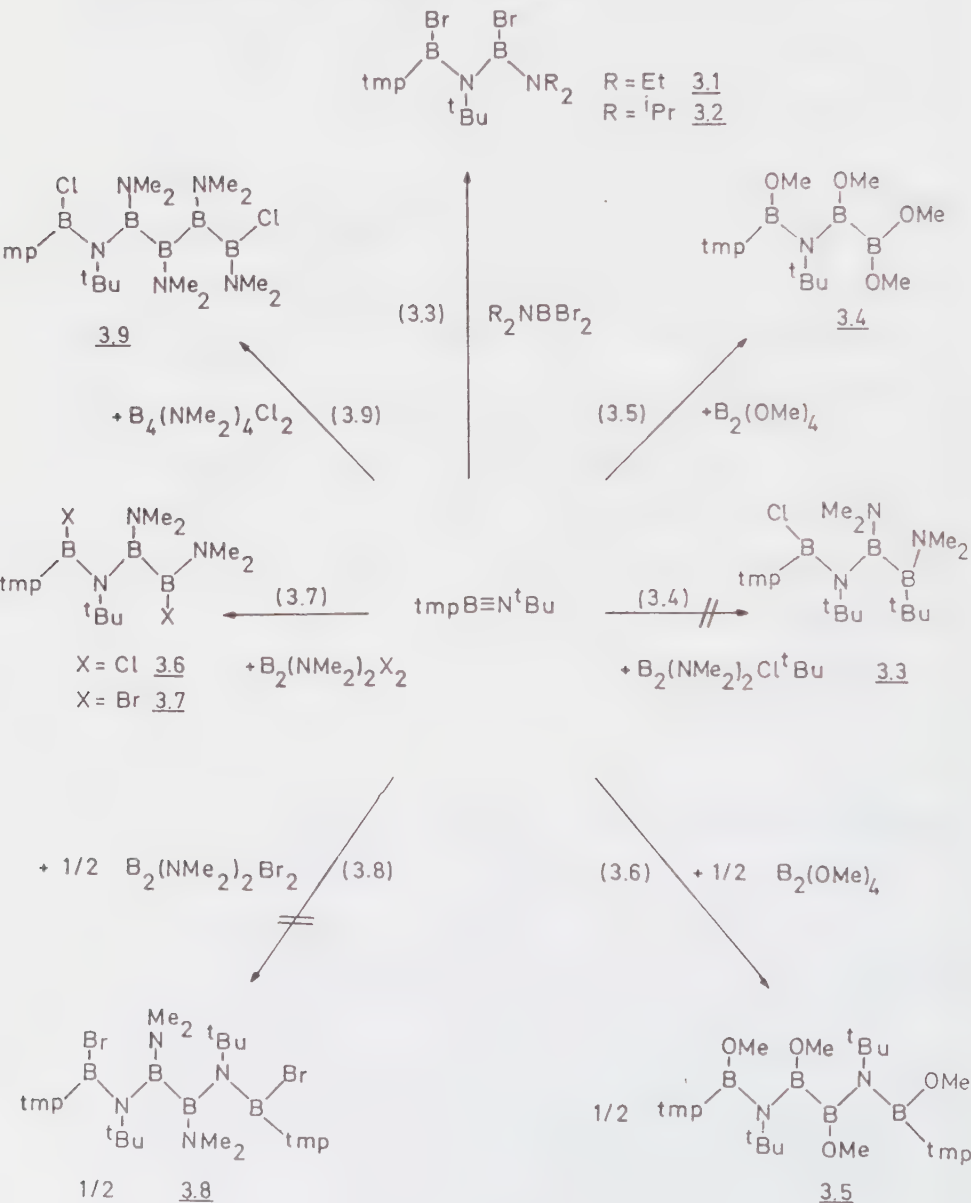
Die Chemie der Amino(imino)borane $\text{R}_2\text{NB}=\text{NR}'$ wird systematisch von den Arbeitsgruppen H. Nöth^{3.1)}, die der Organo(imino)borane $\text{RB}=\text{NR}'$ vom Arbeitskreis P. PaetzoId^{3.2)} untersucht. Weitere Iminoborane haben A. Meller^{3.3)} und U. Klingebiel beschrieben. Bisher zielte man darauf ab, die Chemie dieser ungesättigten Verbindungen auszuloten, auch um Rückschlüsse über Reaktionsmechanismen zu gewinnen. F. Dirschl^{3.4)} erkannte als Erster das synthetische Potential der so zugänglichen Verbindungen. Er enthalogenierte das Produkt der Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ mit tmpBCl_2 und erhielt so den ersten Vertreter eines Azadiboriridins, einen B_2N -Dreiring-Heterocyclus.

Gleichungen 3.1 und 3.2:



P. Kölle^{3.5)} stellte, mit Hilfe der gleichen Reaktionsprinzipien, die erste BNP-Dreiring-Verbindung dar.

Gleichungen 3.3-3.9: Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen von Boranverbindungen mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$.

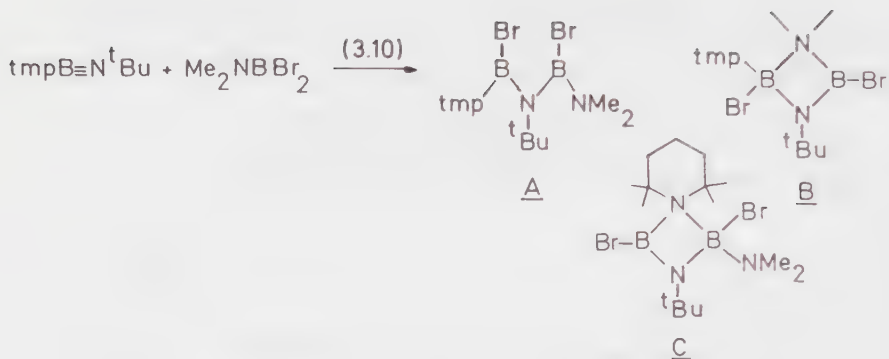


Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen war es, die Einwirkung von Mono- und linearen Polyboran-Verbindungen ($B \geq 2$) auf das $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu studieren um geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von Bor-Stickstoff-Heterocyclen, mit mehr als zwei Boratomen im Ring, zugänglich zu machen (siehe Kapitel 4).

3.2 Umsetzungen mit (Amino)dihalogenboran-Verbindungen

In Anlehnung an Reaktion 3.1 wurden bei der Umsetzung mit $R_2\text{NBBR}_2$ ($R = \text{Et}, {}^i\text{Pr}$) die Diborylamine 3.1 und 3.2 in guten Ausbeuten als kristalline Substanzen erhalten. Bei Verminderung des sterischen Anspruchs der $R_2\text{N}$ -Gruppe auf $R = \text{Me}$, beobachtet man neben dem erwarteten acylischen Halobromierungsprodukt A ($\delta^{11}\text{B} = 29.9 \text{ ppm}$) im ^{11}B -NMR-Spektrum noch ein kleines Signal bei 0.1 ppm , das einem der beiden intramolekularen Lewis-Säure-Base-Addukten B und C zugeordnet werden kann. Da die sterische Hinderung der NMe_2 -Gruppe gering ist, kann sich das Boratom durch Ausbildung eines Elektronenoktetts zu den Verbindungen B und C elektronisch stabilisieren.

Gleichung 3.10:

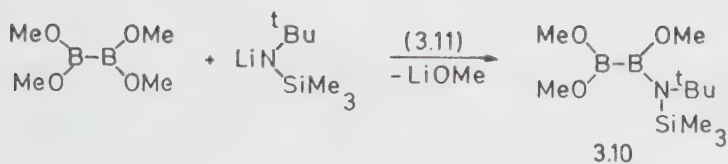


3.3 Umsetzungen mit Diboran(4)-Verbindungen

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2^t\text{BuCl}$ reagiert selbst in vier Monaten, bei RT nicht mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ nach Gleichung 3.4. Spektroskopisch sind danach nur die Edukte und das Dimere des Amino(imino)borans nachweisbar. Grund dafür, ist die raumfüllende tert.-Butylgruppe in α -Stellung zum halogensubstituierten Boratom, die einen nucleophilen Angriff des Iminostickstoffs an das betreffende Boratom von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2^t\text{BuCl}$ verhindert.

Im Gegensatz dazu reagiert $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ im Molverhältniss 1:1 als auch 1:2 nach Gleichung 3.5 bzw. 3.6 zu den neuartigen Diboran(4)-Derivaten 3.4 und 3.5. Dass die Methoxygruppe gut übertragen wird, beobachtete P. Kölle³⁻⁵⁾ bei der Reaktion von $\text{B}(\text{OMe})_3$ mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$. Um für 3.4 ein spektroskopisches Vergleichssystem zu erhalten, wurde $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ mit einem Überschuss an $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)^t\text{Bu}$ zur Reaktion gebracht (Gleichung 3.11). Einfache nucleophile Substitution der Methoxygruppe durch den Aminorest ergibt 3.10.

Gleichung 3.11:



Auch die Reaktion von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit $\text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ verläuft bei RT rasch. Eine doppelte Umsetzung, wie im Falle von $\text{B}_2(\text{OMe})_4$, liess sich mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$ jedoch nicht realisieren. Hierfür sind sicherlich sterische Faktoren ausschlaggebend.

3.4 Umsetzung mit der Tetraboran(6)-Verbindung $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{Cl}_2$

Wie das Ergebnis der Reaktion nach Gleichung 3.9 zeigt, ist die Umsetzung von terminal dihalogenierten (Dimethylamino)polyboranen nicht von der Kettenlänge abhängig. So reagiert $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{Cl}_2$ glatt mit dem Iminoboran in guten Ausbeuten zu 3.9.

3.5. Liste der in Kapitel 3 beschriebenen Verbindungen

$\text{Br}_2\text{BNET}_2 + \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.1</u>
$\text{Br}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2 + \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.2</u>
$\text{B}_2(\text{OMe})_4 + \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.4</u>
$\text{B}_2(\text{OMe})_4 + 2 \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.5</u>
$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2 + \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.6</u>
$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2 + \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.7</u>
$\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{Cl}_2 + \text{tmpB}=\text{N}^{\text{tBu}}$ zu	<u>3.9</u>
$\text{B}_2(\text{OMe})_3\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$	<u>3.10</u>

Tabelle 3.1: ^{13}C -NMR-Daten von 3.1, 3.2, 3.4-3.7, 3.9 und 3.10
(in ppm, LM C_6D_6)

Nr.	CMe_3	C1,5	C1,5	C2,4	C2,4	CMe_3	C6,7	C6,7	C3	Reste
<u>3.1</u>	56.7	53.3	52.5	36.4	36.3	32.6	31.5	31.4	18.4	42.9, 42.3 CH_2 31.1 30.4 13.1, 12.7 CH_3
<u>3.2</u>	56.5	53.3	52.6	36.4	36.3	32.9	31.7	31.5	18.4	51.0, 45.9 CH 31.0 30.4 23.2, 21.9 CH_3 20.2 CH_3
<u>3.4</u>	54.3	54.2		39.8		33.3	33.4	32.1	16.6	51.4, 50.0 OMe
<u>3.5</u>	54.3	54.1		40.8		33.7	34.9	34.5	17.1	51.7, 50.9 OMe 31.3 31.2
<u>3.10</u>	53.3					34.0				53.5, 51.4 OMe 6.1 SiMe_3
<u>3.6</u>	55.3	52.4	52.3	38.0		32.8	31.5	M	18.9	42.4 breit 41.1, 38.9 NMe_2
<u>3.7</u>	56.5	53.0	52.8	37.3		32.8	31.5	M	18.8	41.9 breit 41.1, 39.5 NMe_2
<u>3.9</u>	54.9	52.3	51.9	38.6	38.3	32.9	31.7	31.6	19.0	46.7, 45.9, 30.8 30.2 45.8, 43.9 41.3, 37.7

Tabelle 3.2: ^{11}B - ^1H -NMR-Daten von 3.1, 3.2, 3.4-3.7, 3.9 und 3.10
(in ppm, LM C_6D_6)

Nr	$\delta^{11}\text{B}$	H2,3,4	H6,7	CMe3	Rest
<u>3.1</u>	29.1	1.64	1.48	1.47	3.21, 3.23 ^{a)} CH_2
			1.24		1.03, 1.00 CH_3
<u>3.2</u>	28.8				4.22, 3.16 ^{b)} CH
	28.0				
<u>3.4</u>	35.3	1.49	1.59	1.56	3.53, 3.45 OMe
	27.9				
<u>3.5</u>	36.2		1.56	1.48	3.56, 3.51 OMe
	28.3				
<u>3.10</u>	35.5			1.31	3.48, 3.42 OMe
					0.31 SiMe_3
<u>3.6</u>	38.5	1.70	1.46	1.36	2.72, 2.54 NMe_2
	30.3				
<u>3.7</u>	39.2	1.65	1.45	1.36	2.81, 2.51 NMe_2
	28.0				
<u>3.9</u>	57.5	1.74	1.53	1.43	2.97, 2.83
	42.2		1.47		2.80, 2.78
	28.1		1.37		2.75, 2.59 NMe_2

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7 \text{ Hz}$, b) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7 \text{ Hz}$

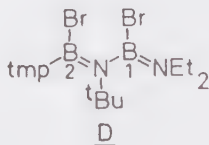
3.6 Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten

Von allen in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen liegen Massenspektren vor. Sie belegen den monomeren Charakter der vorliegenden Produkte.

Die IR-Spektren von 3.1, 3.2, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 und 3.9 als Nujol-Suspensionen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Diborylamine 3.1 und 3.2 liegen für N_2BHal -Strukturelemente im erwarteten Bereich. Die Tatsache, dass 3.1 nur ein Signal und 3.2 zwei Signale für die beiden unterschiedlichen Boratome aufweist, ist überraschend. Man würde für das Boratom B1 (siehe Abbildung 3.1) in 3.1 wegen der stärkeren $\text{BN}-\pi$ -Bindung eine bessere Abschirmung als in 3.2 erwarten, da die Et_2N -Gruppe sterisch weniger anspruchsvoll ist als die $i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppe. Das Elektronendefizit von Atom B2 bei 3.1 wird durch eine verstärkte $\text{BN}-\pi$ -Bindung der tert.-Butylaminogruppe, wie mit der mesomeren Grenzstruktur D angedeutet, ausgeglichen. Damit resultiert für beide Atome eine etwa gleiche Elektronendichte und damit ein einziges, breites ^{11}B -NMR-Signal.

Abbildung 3.1: Darstellung einer mesomeren Grenzstruktur, D, von 3.1



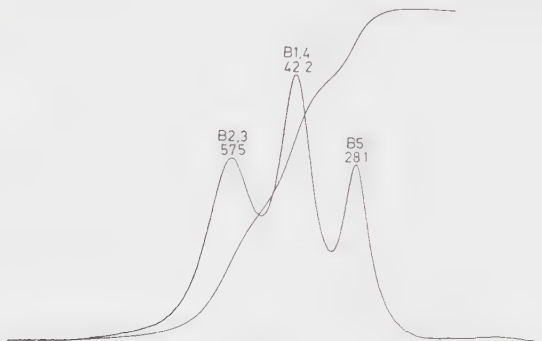
Die Atome C6,7 der tmp-Reste von 3.1 und 3.2 sind im ^{13}C -NMR- in vier und im ^1H -NMR-Spektrum in zwei Signale aufgespalten. Auch die Et_2N - und $^i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppen zeigen zwei magnetisch verschiedene Alkylreste. Somit ist in allen Fällen die Rotation um die BN-Bindungsachse, im Vergleich zur NMR-Zeitskala, gehindert.

Mit 3.10 (Tabellen 3.1 und 3.2) sowie $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ($\delta^{11}\text{B} = 31.0$, $\delta^1\text{H} = 3.51$, $\delta^{13}\text{C} = 51.5$ ppm; LM C_6D_6) sind spektroskopische Vergleichssysteme für 3.4 und 3.5 vorhanden. Die NMR-Daten von 3.4 und 3.5 weisen keine Besonderheiten auf.

Bei den unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen, 3.6 und 3.7, belegt das ^{13}C -NMR-Spektrum mit zwei Signalen für die Me_2N -Gruppe, die in Nachbarschaft zur tert.-Butylaminogruppe steht, Rotationshinderung, die vor allem sterisch bedingt ist. Die Me_2N -Gruppe am halogensubstituierten Boratom führt zu einem breiten Signal, d.h. ihr Koaleszenzpunkt liegt etwa bei RT. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die Dimethylaminogruppen von 3.6 und 3.7 nur zwei Signale im Verhältnis 1:1. Wie bei den Diborylaminen 3.1 und 3.2 ist die Rotation der tmp-Reste gehindert, erkennbar an der Aufspaltung der Signale im ^{13}C -Spektrum.

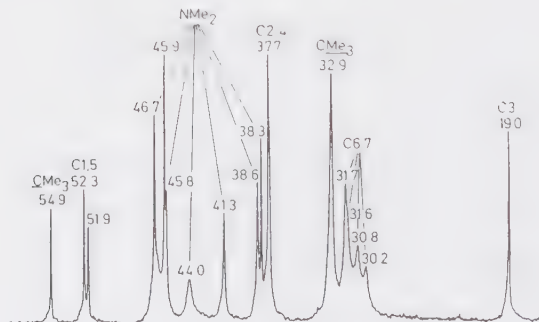
Ungleich schwieriger gestaltet sich die Interpretation der NMR-Daten von 3.9. Ihre drei ^{11}B -NMR-Signale stehen etwa im Verhältnis 2:2:1. Die Atome B2,3 und B1,4 führen, obwohl die Tetraboran(6)-Verbindung 3.9 unsymmetrisch substituiert ist, jeweils zu einem nicht weiter aufgespaltenen Signal. Das bei höherer Frequenz (57.5 ppm) ist den, in der Tetraboran-Kette befindlichen Atomen B2,3 und das bei 42.2 ppm den Atomen B1,4 zuzuordnen.

Abbildung 3.2: ^{11}B -NMR-Spektrum von 3.9 mit zugeordneten Signalen in C_6D_6 , Verschiebungen in ppm.



Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale der Me_2N -Gruppen konnte nicht eindeutig vorgenommen werden. Ein Vergleich mit den Polyboran-Verbindungen aus Kapitel 2 zeigt, dass die Signale bei 45 - 46 ppm den Me_2N -Resten an den Atomen B2,3 zuzuordnen sind und die Signale bei 38 - 41 ppm den terminalen Boratomen der Tetraboran-Verbindung 3.9.

Abbildung 3.3: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3.9 in C_6D_6 mit Signal-Zuordnung, Verschiebungen in ppm.



3.7 Röntgenstrukturanalyse von 3.9

Zur Absicherung der aus spektroskopischen Daten abgeleiteten Konstitution für 3.9 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Von speziellem Interesse war die Ermittlung der Konformation sowohl der Substituenten als auch der Tetraboran(6)-Kette im Vergleich mit der von Nöth und Pommerening^{3.6)} beschriebenen cyclischen Verbindung $(\text{BNMe}_2)_6$, dem Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran.

3.9 konnte, im Gegensatz zu den in Kapitel 2 dargestellten Tetraboran(6)-Verbindungen (sehr gut in Kohlenwasserstoffen löslich), leicht aus Pentan umkristallisiert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse diente eine Kristallnadel, die auf die erforderliche Länge zurechtgeschnitten worden war.

Nach der Molekülstruktur (Abbildung 3.5) sind die Dimethylamino-gruppen kreuzkonjugiert entlang der Borkette angeordnet. Die BN-Bindungen der drei an der Kette befindlichen Me_2N -Reste sind im Durchschnitt 140.5 pm lang, eine für Monoaminoborane, $\text{R}_2\text{BNR}'_2$, normale Bindungslänge^{3.7)}. Im cyclischen $(\text{BNMe}_2)_6$ ist der mittlere BN-Abstand mit 140 ppm angegeben. Die BN-Bindung zum tmp-Rest ist mit 145.1 pm aus sterischen Gründen deutlich länger, während die endständige Me_2N -Gruppe mit 136.5 pm praktisch einer BN-Doppelbindung entspricht (der kürzeste bekannte BN-Abstand beträgt 136 pm). Die gemittelten drei BB-Abstände sind mit 172.8 pm deutlich länger als in den Diboran(4)-Derivaten 8.11^{3.8)} mit 167.7, $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B}-\text{B}(\text{CH}_2\text{NMe})_2$ ^{3.9)} mit 169.2, B_2F_4 ^{3.10)} mit 167 pm und $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{S}_2$ ^{3.11)} mit 170 pm, aber vergleichbar mit $(\text{BNMe}_2)_6$ ^{3.6)} mit einer durchschnittlichen Länge von 171.9 pm.

Abbildung 3.4: ORTEP-Plot von 3.9. Thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit.

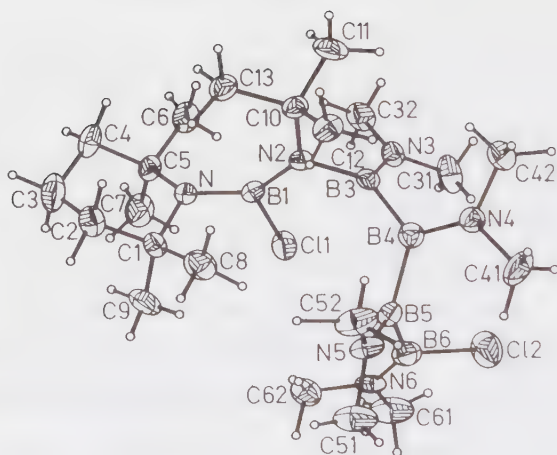


Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 3.9, Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen		Bindungswinkel
C11-B1	186.9(4)	C11-B1-N 115.4(2)
C12-B6	181.2(6)	C11-B1-N2 111.6(3)
B1-N	145.1(5)	N-B1-N2 133.0(3)
B1-N2	139.2(5)	B1-N2-B3 116.5(3)
B3-N2	154.5(5)	N2-B3-N3 117.3(4)
B3-N3	140.6(5)	N2-B3-B4 122.7(3)
B3-B4	172.7(7)	N3-B3-B4 120.0(3)
B4-N4	141.9(6)	B3-N4-B4 120.4(3)
B4-B5	173.1(6)	B3-B4-B5 123.1(3)
B5-N5	139.1(6)	N4-B4-B5 116.3(4)
B5-B6	172.5(6)	B4-N4-B5 122.4(3)
B6-N6	136.5(6)	B4-B5-B6 118.1(3)
		N5-B5-B6 118.9(3)
		B5-B6-C12 112.5(3)
		B5-B6-N6 132.1(4)
		C12-B6-N6 115.3(3)

3.8 Literatur zu Kapitel 3

- 3.1) a) H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch. 38B, 1460 (1983).
b) H. Nöth und S. Weber, Angew. Chem. 96, 998 (1984).
c) H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2554 (1985).
d) H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1985).
e) H. Nöth und S. Weber, Angew. Chem. 96, 998 (1984).
f) A. Brandl und H. Nöth, Chem. Ber. 118, 3759 (1985).
- 3.2) a) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. 112, 3811 (1979).
b) P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Chem. Ber. 115, 2819 (1982).
c) P. Paetzold und R. Truppat, Chem. Ber. 116, 1531 (1983).
d) P. Paetzold, Ch. v. Plotho, E. Niecke und R. Rüger, Chem. Ber. 116, 1678 (1983).
e) P. Paetzold, Ch. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. 117, 1089 (1984).
f) P. Paetzold, K. Delpy, R.P. Hughes und W.A. Herrmann, Chem. Ber. 118, 1724 (1985).
g) P. Paetzold und K. Delpy, Chem. Ber. 118, 2552 (1985).
h) P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, Chem. Ber. 118, 3205 (1985).
i) P. Paetzold, Ch. v. Plotho, H. Schwan und H.-U. Meier, Z. Naturforsch. 39B, 610 (1984).
k) P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch. 39B, 1069 (1984).
l) K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Z.

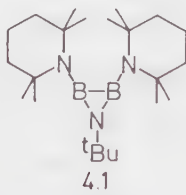
- Naturforsch. 39B, 1696 (1984).
- 3.3) a) H.A. Steuer, A. Meller und G. Elter, J. Organomet. Chem. 295, 1 (1985).
- b) M. Armbrecht und A. Meller, J. Organomet. Chem. 311, 1 (1986).
- 3.4) a) F. Dirschl, H. Nöth und W. Wagner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 1533.
- b) F. Dirschl, Dissertation, Universität München, 1984.
- c) F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay und W. Wagner, Z. Naturforsch. 41B, 32 (1986).
- 3.5) P. Kölle, Dissertation, Universität München, 1987.
- 3.6) H. Nöth und H. Pommerening, Angew. Chem. 92, 481 (1980).
- 3.7) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.C. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, Ellis Horwood Publ., Chichester, 1980.
- 3.8) H. Nöth und W. Rattay, J. Organomet. Chem. 308, 131 (1986).
- 3.9) H. Füssstetter, H. Nöth, J.C. Huffman und R. Schaeffer, Z. Naturforsch. 31B, 1441 (1976).
- 3.10) L. Trefonas und W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 28, 45 (1958).
- 3.11) H. Nöth, H. Füssstetter, H. Pommerening und T. Taeger, Chem. Ber. 113, 342 (1980).

4 AMINO-CYCLOAZAPOLYBORANE

4.1 Einleitung

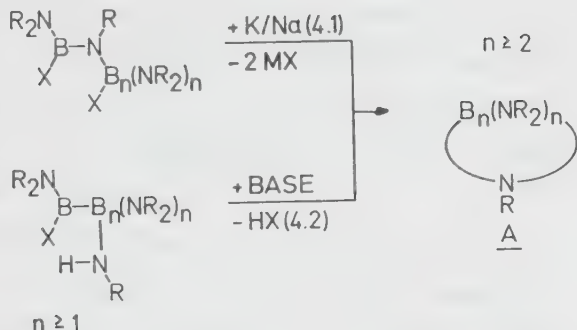
Ein Vertreter des Anfangsglieds dieser Heterocyclenreihe ist das 1,2,3-Azadiboriridin 4.1. Es wurde erstmals von F. Dirschl^{4.1)} dargestellt.

Abbildung 4.1:



Für die Synthese derartiger Heterocyclen bieten sich zumindest fünf verschiedene Syntheseprinzipien an: 1) [1+2]-Cycloaddition eines Borylens mit einem Iminoboran, 2) cyclisierende Transaminierung von $B_2(NMe_2)_4$ bzw. $B_2R_2(NMe_2)_2$, 3) cyclisierende Silazan- oder Stannazanspaltung^{4.2)} mit 1,2-Dihalogendiboran(4)-Verbindungen, 4) die reduktive Enthalogenerung unter Ausbildung einer BB-Bindung^{1.1,1.2)} nach Gleichung 4.1 und 5) cyclisierende, baseninduzierte HX-Abspaltung gemäß Gleichung 4.2 (Kapitel 1).

Gleichungen 4.1 und 4.2:

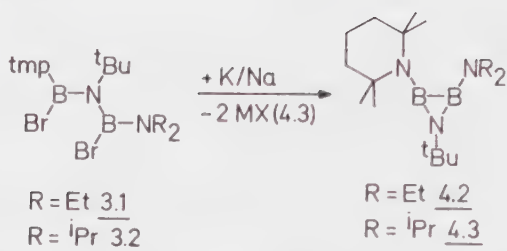


Da, die in Kapitel 3 beschriebenen Produkte, geeignete Ausgangsverbindungen für eine cyclisierende Enthalo-genierung unter BB-Kopplung darstellen, wurden sie mit K/Na-Legierung umgesetzt, in der Erwartung Heterocyclen vom Typ A zu erhalten.

4.2 1.2.3-Azadiboriridine^{4.1)}

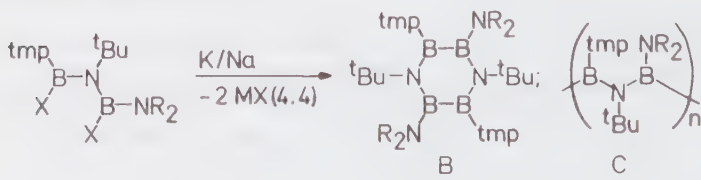
Das symmetrisch substituierte 4.1^{4.1)} erwies sich, wegen des sterischen Anspruchs der raumfüllenden tmp- und ^tBu-Gruppen, als reaktionsträge^{4.3)}. Da die Ausgangsverbindungen für die Dreirings-synthesen durch Umsetzung des Amino(imino)borans tmpB=N^tBu mit Amino(dihalogen)boranen durch Haloborierung erhalten werden, sind automatisch zwei Substituenten vorgegeben. Durch die Variation der Aminogruppe der Monoboranverbindung konnten nun zwei neue, unsymmetrisch substituierte, Vertreter der Azadiboriridine, 4.2 und 4.3, dargestellt werden.

Gleichung 4.3:



Im Gegensatz zu 4.1 sind die Ringatome in 4.2 und 4.3 durch den Austausch eines tmp-Restes gegen kleinere Aminogruppen sterisch weniger gut abgeschirmt. Dadurch ist die Möglichkeit für Ringinsertions-, Ringöffnungsreaktionen sowie für Substitutionen am Dreiring, und somit die Möglichkeit der Entwicklung einer Chemie dieser Substanzklasse, gegeben. Ein Beweis dafür, dass die Triebfeder der intramolekularen BB-Kopplung die sterische Entlastung der Ausgangsverbindungen, der Diborylamine 3.1 und 3.2, ist, belegen die fallenden Ausbeuten mit kleiner werdenden Aminoresten. So erhält man 92% 4.1, 37% 4.2 und nur 21% 4.3. In Konkurrenz zur Dreiringbildung kann, vor allem bei kleinen Aminoresten, die Dimerisierung zu einem 1,4,2,3,5,6-Diazatetraborin⁴⁻²⁾, B, oder die Polyboranbildung zu C stehen. Weder B noch C konnten jedoch isoliert oder nachgewiesen werden.

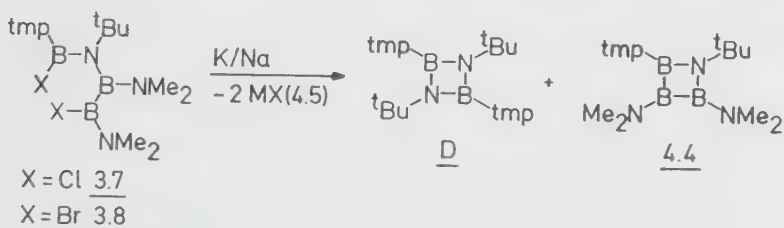
Gleichung 4.4:



4.3 1.2.3.4-Azatriboretidin

Die Enthalo-genierung von 3.7 und 3.8 nach Gleichung 4.5 führt zum Vierring-Heterocyclus 4.4, der durch Umkristallisieren nicht vom Dimeren des Amino(imino)borans, dem 1,3,2,4-Diazadiboretidin D, abgetrennt werden kann. Die Bildung von D kann nicht auf die Dimerisierung von überschüssigem $\text{tmpB}=\text{NtBu}$ der "Eintopfreaktion" zurückgeführt werden.

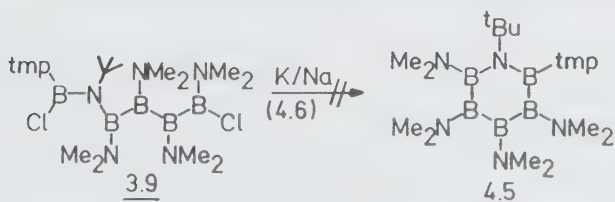
Gleichung 4.5:



4.4 1.2.3.4.5.6-Azapentaborin

Die Enthalo-genierung von 3.9 zum B_5N -Sechsring, 4.5, liess sich nicht verwirklichen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind, trotz 4 mmol Umsatz, kaum Signale zu beobachten - ein deutlicher Hinweis auf die Bildung von Polyboranverbindungen, die NMR-spektroskopisch schlecht zu erfassen sind.

Gleichung 4.6:



In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind die NMR-Daten von 4.2 und 4.3 zusammengestellt, ferner die Daten von 4.1 aus Vergleichsgründen.

Tabelle 4.1: ^{13}C -NMR-Daten von 4.1, 4.2 und 4.3 (in ppm, LM: 1= C_6D_6 , 2= CD_2Cl_2)

Verbindung	LM	CMe_3	C1,5	C2,4	C6,7	CMe_3	C3	NR_2
<u>4.3</u>	1	53.6	52.6	38.3	33.4	33.1	16.3	45.4 $\underline{\text{CH}_2}$, 16.4 $\underline{\text{CH}_3}$
<u>4.2</u>	1	54.1	52.0	39.1	32.0	32.3	17.5	47.9 $\underline{\text{CH}}$, 24.7 $\underline{\text{CH}_3}$
<u>4.1</u>	2	57.2	52.5	41.0	34.9	32.2	18.1	

Tabelle 4.2: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten von 4.1, 4.2 und 4.3 (in ppm, LM: 1= C_6D_6 , 2= CD_2Cl_2)

Nr.	LM	$\delta^{11}\text{B}$	$\underline{\text{H}2,3,4}$	CMe_3	$\underline{\text{H}6,7}$	NR_2
<u>4.3</u>	1	30.1	1.56 M	1.37	1.35	3.24 Q, 1.07 T ^{a)}
<u>4.2</u>	1	36.0	1.57 M	1.40	1.36	3.66 S, 1.22 D ^{b)}
		30.8				
<u>4.1</u>	2	39.9	1.55	1.49	1.31	
			1.45			

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 8 \text{ Hz}$, b) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.6 \text{ Hz}$

4.5 Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen

$\text{B}_2\text{tmp}_2\text{N}^t\text{Bu}$	<u>4.1</u>
$\text{B}_2\text{tmp}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{N}^t\text{Bu}$	<u>4.2</u>
$\text{B}_2\text{tmp}(\text{NEt}_2)\text{N}^t\text{Bu}$	<u>4.3</u>
$\text{B}_3\text{tmp}(\text{NMe}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}$	<u>4.4</u>
$\text{B}_5(\text{NMe}_2)_4(\text{N}^t\text{Bu})\text{tmp}$	<u>4.5</u>

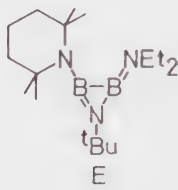
4.6 Diskussion der spektroskopischen Daten

Von 4.2 und 4.3 wurden Massenspektren angefertigt. Sie bestätigen den monomeren Charakter dieser Verbindungen.

Die IR-Spektren von 4.2 und 4.3 (als Film zwischen NaCl-Platten) finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen ein Phänomen, das schon bei den Ausgangsverbindungen 3.1 und 3.2 beobachtet werden konnte (siehe NMR-Diskussion in Kapitel 3). 4.1, als symmetrisch substituierter B_2N -Dreiring, zeigt nur ein einziges Signal bei 39.9 ppm. Die Boratome sind, wegen der sterisch anspruchsvollen tmp-Reste, die eine Reduzierung der BN- π -Bindung zur Folge haben^{4.4)}, im Vergleich zu 4.2 und 4.3 entschirmt. Die Einführung der $^i\text{Pr}_2\text{N}$ -Gruppe bringt eine sterische Entlastung des Systems. Die beiden Boratome von 4.3 unterscheiden sich deshalb deutlich in ihren $\delta^{11}\text{B}$ -Werten. Das Signal bei tiefer Frequenz, 30.8 ppm, wird dem diisopropylaminosubstituierten Boratom zugeordnet. Die sehr gute Abschirmung legt nahe, dass die Aminogruppe koplanar zur Ringebene steht und eine hohe BN-Bindungsordnung aufweist. Auch das tmp-Boratom absorbiert im Vergleich zu 4.1 um 3.9 ppm bei höherem Feld. Noch deutlicher prägt sich dieser Trend bei 4.3 aus. Man beobachtet nur noch ein einziges breites Signal bei 30.1 ppm ($h(1/2) = 610$ Hz). Diese Beobachtung lässt sich mit einem 2π -aromatischem System nicht in Einklang bringen, wohl aber mit dem Strukturvorschlag E. Diese Grenzstruktur von 4.3 mit lokalen BN-Mehrfachbindungen ist in der Struktur von 4.1 verwirklicht^{4.1)}.

Abbildung 4.2: Eine mesomere Grenzstruktur, E, von 4.3



Aus den ^{13}C -Spektren kann wegen der einfach auftretenden Signale der Amino-Gruppen auf eine freie Rotation der exocyclischen BN-Bindungen geschlossen werden. Das quaternäre C-Atom der tert.-Butylaminogruppe wird in der Reihe 4.1, 4.2, 4.3 immer besser abgeschirmt, d. h. das weniger Elektronendichte an den Ring bzw. an die Boratome abgegeben wird. Beide Aussagen stehen jedoch im Widerspruch zur Grenzstruktur E. Der Grund für das Auftreten nur eines Signales für zwei verschiedene Boratome in 4.3 kann mit einem induktiven Effekt, wie er bei Diboran(4)-Verbindungen beobachtet wurde (Kapitel 1), erklärt werden.

4.7 Literatur zu Kapitel 4

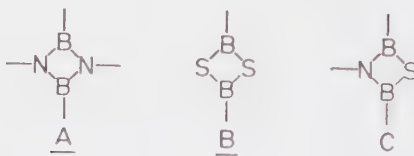
- 4.1) a) F. Dirschl, Dissertation, Universität München, 1984.
b) F. Dirschl, H. Nöth und W. Wagner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 1533.
c) F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay und W. Wagner, Z. Naturforsch. 41B, 32 (1986).
- 4.2) H. Pommerening, Dissertation, Universität München, 1979.
- 4.3) E. Hanecker, private Mitteilung.
- 4.4) F.A. Davies, I.J. Turchi und D.N. Greeley, J. Org. Chem. 36, 1300 (1971).

5 SYNTHESEN VON 1.3.2.4-CHALKOGENAZADIBORETIDINEN

5.1 Einleitung

Obwohl die Bor-Vierringheterocyclen wie die 1.3.2.4-Diazadiboretidine A (siehe Literatur zu Kapitel 3) und die 1.3.2.4-Dichalkogendiboretane B (Kapitel 6) gut untersuchte Verbindungsklassen darstellen, sind Vertreter der 1.3.2.4-Chalkogenazadiboretidine C bislang nicht beschrieben worden. Um spektroskopische und strukturelle Vergleiche (eine Röntgenstrukturanalyse steht noch aus) zwischen Verbindungen des Typs A und B sowie den Chalkogenazadiboretidinen anstellen zu können, wurden auf drei voneinander unabhängigen Synthesewegen verschiedene BSBN-Vierringheterocyclen dargestellt.

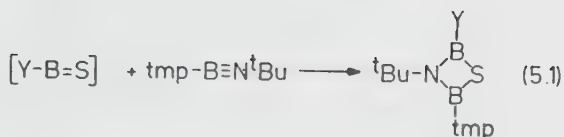
Abbildung 5.1:



5.2 Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ mit BS-Heterocyclen

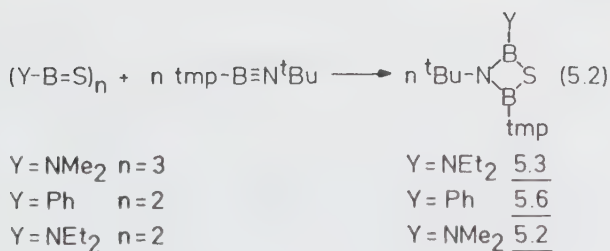
Als geeigneter Syntheseweg bietet sich die, als Abfangreaktion gedachte, [2+2]-Cycloaddition von Borthionen, ($\text{YB}=\text{S}$), mit dem Amino(imino)boran $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ an.

Gleichung 5.1:



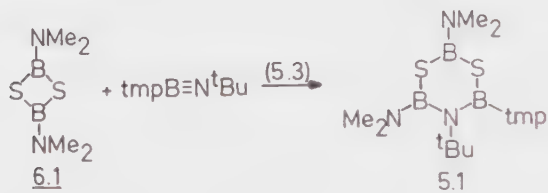
Zur Darstellung der monomeren BS-Doppelbindung (siehe Kapitel 7; Thermolyse der Fe-B-S-Cluster), benötigt man Temperaturen um 200°C. Da bei diesen Temperaturen das Arbeiten mit dem Iminoboran wegen der schnellen Dimerisierung nicht mehr möglich ist, wurden die, bei RT stabilen BS-Vier- und Sechsringe (Kapitel 6) mit dem tmpB=N^tBu umgesetzt, in der Erwartung, dass sie wie 1,3-Pseudodipole reagieren würden.

Gleichung 5.2:



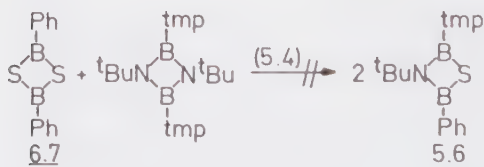
Die Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$, 6.2, mit drei Äquivalenten $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zeigt, bei ^{11}B -NMR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion, nach 2/3 der Menge an Iminoboran zwei Signale bei 39 und 36 ppm im Verhältnis 1:2, die dem 1,3,5,2,4,6-Dithiaazatriborin, 5.1 zugeordnet werden. Zum Beleg dieser Stöchiometrie wurde $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$, 6.1, mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{BU}$ im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, spektroskopisch vermessen und ebenfalls als 5.1 identifiziert.

Gleichung 5.3:

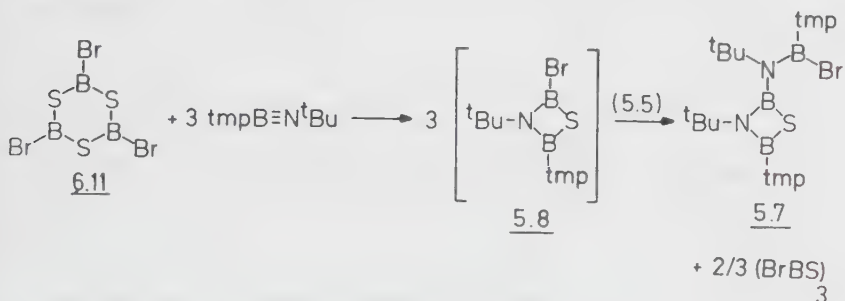


Setzt man statt $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ dessen Dimeres, $(\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu})_2$, ein, so erfolgte mit $(\text{PhBS})_2$, 6.7, auch in der Siedehitze von Toluol keine Umsetzung.

Gleichung 5.4:



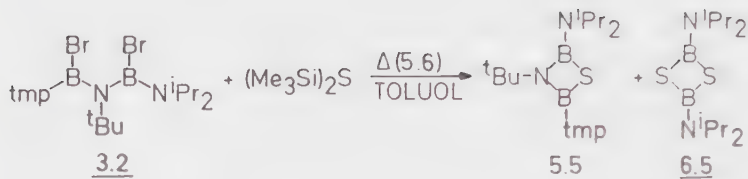
Gleichung 5.5:



5.3 Cyclisierende Silthianspaltung

Die in Kapitel 3 beschriebenen Haloborierungsprodukte der Umsetzungen von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ mit Amino(dihalogen)boranen, eignen sich als Ausgangsmaterial zum Aufbau von Schwefel-Heterocyclen mit Hilfe von Hexamethyldisilthian, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$. So kann man aus 3.2 nach Gleichung 5.6 den Heterocyclus 5.5 neben $(^i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$, 6.5, gewinnen. Das in Pentan schlechter lösliche Dithiadiboretan 6.5 läßt sich durch fraktionierte Kristallisation vom Produkt 5.5 abtrennen. Die zunächst aufgestellte Hypothese, dass 6.5 ein Disproportionierungsprodukt von 5.5 sei, ließ sich nicht halten, da kein dimeres Iminoboran nachweisbar war. Auch bei einer möglichen Dehaloborierung müßte man in siedendem Toluol dimeres Iminoboran neben 6.5 vorfinden.

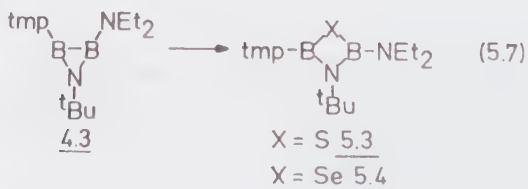
Gleichung 5.6:



5.4 Insertion von Schwefel bzw. Selen in die BB-Bindung eines 1.2.3-Azadiboriridins

Da es sich bei den in Kapitel 4 beschriebenen Dreiring-Verbindungen 4.2 und 4.3 um gespannte Ringsysteme handelt, wurde versucht, Schwefel und Selen oxidativ in die BB-Bindung zu inserieren. Die Reaktion von 4.3 mit den Chalkogenen S und Se führt bei RT in guten Ausbeuten zu den heterocyclischen Verbindungen 5.3 und 5.4.

Gleichung 5.7:



5.5 Übersicht über die in Kapitel 5 beschriebenen Verbindungen

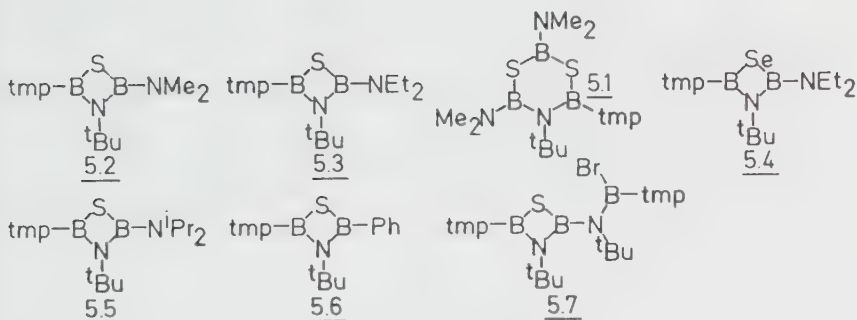


Tabelle 5.1: ¹³C-NMR-Daten von 5.1-5.7 (in ppm; LM: 1= C₆D₆, 2= CDCl₃)

Nr.	LM	CMe ₃	C1,5	C2,4	C6,6'	C7,7'	CMe ₃	C3	NR ₂ /Ph
<u>5.2</u>	1	52.2	51.9	39.5	33.9	27.7	32.5	18.7	41.8
<u>5.1</u>	1	55.5	52.8	38.6	32.6	31.9	33.4	19.1	41.2, 39.7
			52.4	38.4	30.9	30.1			40.7 breit
<u>5.3</u>	1	52.3	51.9	39.5	33.9	27.8	32.4	18.7	43.6 CH ₂ , 15.5 CH ₃
<u>5.4</u>	1	53.9	52.2	39.4	34.0	27.3	32.5	18.6	44.9 CH ₂ , 15.7 CH ₃
<u>5.5</u>	1	52.5	52.0	39.4	33.8	28.1	32.9	18.7	47.6 CH, 23.5 CH ₃
<u>5.6</u>	2	53.9	52.0	38.9	33.5	27.7	32.0	17.9	133.4 o-C
									129.8 p-C
									127.4 m-C
<u>5.7</u>	1	57.0	53.3	37.8	32.2	31.7	32.3	18.6	
		54.3	53.2	37.9	31.7	31.5	31.7	18.4	
			52.9	36.7	31.0	30.4			
			52.4		30.3	30.2			

Tabelle 5.2: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten von 5.1-5.7 (in ppm, LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3)

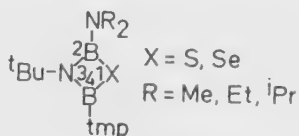
Nr	LM	$\delta^{11}\text{B}$	H2,3,4	H6,7	CMe_3	NR_2/Ph
<u>5.2</u>	1	39.7		1.42	1.32	2.70
		32.9		1.35		
<u>5.1</u>	1	38.9	1.66 M	1.40 M	1.54	2.86, 2.81
		35.6				2.61 breit
<u>5.3</u>	1	40.2		1.42	1.34	3.19 Q ^{a)}
		32.9		1.34		0.98 T
<u>5.4</u>	1	39.2	1.60 M	1.43	1.34	3.22 Q ^{c)}
		31.9		1.34		0.99 T
<u>5.5</u>	1	41.4		1.46	1.40	3.73 S ^{b)}
		32.4		1.37		1.25 D
<u>5.6</u>	2	52.8	1.60 M	1.38		7.75 M, o,p-H
		41.8				7.34 M, m-H
<u>5.7</u>	1	41.6		1.63	1.60	
		26.5		1.48	1.55	
				1.29		
				1.23		

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 8 \text{ Hz}$, b) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7 \text{ Hz}$, c) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7 \text{ Hz}$

5.6 Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten

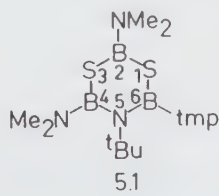
Die BSN-Vierringe 5.2-5.5 unterscheiden sich nur durch ihre Aminoreste. Der sterische Einfluss der Aminogruppen, in der Reihe NMe_2 - NEt_2 - N^iPr_2 , wirkt sich kaum auf die $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte der Boratome B2 aus. Sie liegen alle im Bereich von 32-33 ppm. Die Signale bei höherer Frequenz sind den tmp-substituierten Boratomen (B4) zuzuordnen.

Abbildung 5.1:



Für 5.7 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum für die zwei Ringboratome B2,4 nur ein Signal bei 41.6 ppm, während das exocyclische Boratom eine, für das N_2BBr -Strukturelement typische Verschiebung von 26.5 ppm (siehe Kapitel 3) aufweist. Bei der Verbindung 5.6 ist das phenylsubstituierte B2 stärker entschirmt als das die tmp-Gruppe tragende Atom B4. Im Sechsring 5.1 führen B2 und B6 zu einem Signal bei 38.9 ppm. Das tmp-substituierte Atom B6 (38.9 ppm) ist mit den Vierring-Verbindungen 5.2, 5.3 und 5.5 vergleichbar.

Abbildung 5.2:



Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von 5.2-5.6 weisen keine Besonderheiten auf. Bei 5.1 sind die ^{13}C -NMR-Signale des tmp-Restes doppelt (C1,5 und C2,4) bzw. vierfach (C6,7) aufgespalten, ein Zeichen dafür, dass die Rotation um die exocyclische BN-Bindung gehindert ist. Die Me_2N -Gruppe am B4-Atom spaltet wegen der sperrigen tert.-Butylgruppe in α -Stellung zum Boratom ebenfalls in zwei Signale auf, während das Signal des Dimethylaminorestes am Atom B2 breit, und damit bei RT nahe dem Koaleszenzpunkt ist. Für die beiden tmp-Gruppen von 5.7 findet man je einen Satz von Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Von 5.7 und 5.5 wurden Massenspektren aufgenommen. Sie bestätigen den monomeren Charakter der Produkte.

6 SYNTHESWEGE FÜR DEN AUFBAU VON B-S-B-EINHEITEN IN DITHIADIBORETANEN, TRITHIATRIBORANEN UND DIBORYLSULFANEN.^{6.1)}

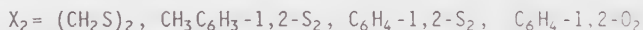
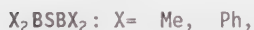
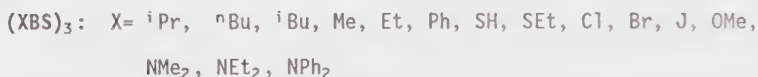
6.1 Einleitung:

Stock und Mitarbeiter^{6.2)} berichteten um die Jahrhundertwende von einer "Additionsverbindung" der Zusammensetzung $B_2S_3 \cdot BX_3$ ($X = Cl, Br$), die Wiberg und Sturm^{6.3)} bei der Umsetzung von $BHal_3$ mit H_2S als cyclo-1,3,5-Trithia-2,4,6-triboran (Borthiin, Borsulfol) erkannten. Weitere Derivate wurden ausgehend von $(HSBS)_3$, $(BrBS)_3$ und $(Me_2NBS)_3$ durch Substitution erhalten^{6.4)}. Folgende Verfahren zum Aufbau einer B-S-B-Einheit in Ringsystemen und acyclischen Verbindungen wurden entwickelt^{6.5)}:

Thiolyse von Halogenboranen^{6.2,6.3,6.6)}, Redoxreaktion von BI_3 mit Schwefel^{6.7)}, Umsetzung von Dihalogen(organyl)boranen mit H_2S ^{6.8)}, HgS und $(R_2SiS)_3$ ^{6.9)} sowie Diiod(organyl)boranen mit Schwefel^{6.10)}, Erhitzen von Trialkylamin-Boran und H_2S im Bombenrohr^{6.11)}, Redoxreaktion von Diorganyl(halogen)boranen mit Schwefel^{6.12)}, Reaktion von R_2BI mit R_2BSh ^{6.13)} und RBI_2 mit tBu_2S ^{6.14)}, Aminolyse von B_2S_3 ^{6.15)}, Umsetzung von Diorganyl(halogen)boranen mit $(Me_3Si)_2S$ ^{6.12)} oder $(Me_3Sn)_2S$ ^{6.16)} und $YBCl_2$ ($Y = NMe_2$ ^{6.17)}, Ph ^{6.18)}) mit $Me_3Si)_2S$ ^{6.19)}.

Die beiden letzten Methoden, die Darstellungen von cyclischen Trithiatriboranen mit Hilfe von Hexamethyldisilthian, wurden in dieser Arbeit erneut aufgegriffen.

Bislang waren folgende Derivate der in diesem Kapitel behandelten Substanzklassen bekannt:



Schuchard^{6.17-19)} und Wrackmeyer^{6.17)} erhielten bei den Umsetzungen von $PhBCl_2$ und Me_2NBCl_2 mit $(Me_3Si)_2S$ ohne LM und bei Temperaturen von $150^\circ C$, die Trithiatriborane $(PhBS)_3$, 6.8, und $(Me_2NBS)_3$, 6.2. Wiberg und Sturm^{6.3)} zeigten bei Ihren Untersuchungen über die Metathioborsäure, dass $(HSBS)_2$ das kinetisch kontrollierte und $(HSBS)_3$ das thermodynamisch kontrollierte Produkt der Umsetzung von BBr_3 mit H_2S in CS_2 ist (konnte von W. Schwarz et al.^{6.20)} nicht reproduziert werden). Bei der Umsetzung von $BH_3 \cdot NEt_3$ mit H_2S im Bombenrohr^{6.21)} erhält man bei $200^\circ C$ in 3 h $(Et_2NBS)_3$, 6.4, während bei $175^\circ C$ in 24 h $(Et_2NBS)_2$, 6.3, anfällt. Somit ist 6.3 ein kinetisch kontrolliertes Produkt. Im scheinbaren Gegensatz dazu steht die Beobachtung von Wiberg und Sturm^{6.22)}, dass sich $(EtSBS)_3$ bei der Destillation ($150-60^\circ C$) in das Dimere, $(EtSBS)_2$, umwandelt. Dies ist erklärbar, wenn bei

höherer Temperatur das Trimere in das Monomere zerfällt und sich, in der auf -70°C gekühlten Vorlage dimerisiert.

Im Folgenden werden Versuche beschrieben, die weitere Belege für eine kinetische und thermodynamische Produktkontrolle bei der Synthese von BS-Heterocyclen liefern. Ausser der bekannten Silthianspaltung, wurden zwei weitere Methoden zum Aufbau von BSB-Gruppen entwickelt.

6.2 Synthesen von B-S-B-Fragmenten durch Silthianspaltung

Die Vorteile dieser Methode liegen in der guten Dosierbarkeit des flüssigen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ bzw. $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ und der homogenen Reaktionsbedingungen. Die dabei anfallenden Trimethylhalogensilane haben niedrige Siedepunkte und können leicht vom Produkt im Vakuum abdestilliert werden. Die Rohprodukte, die nahezu quantitativ anfallen, sind NMR-spektroskopisch sauber und können ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt werden.

Neben der, im Zusammenhang mit der Synthese von Diborylsulfanen^{6,12)} diskutierten Reaktivitätsabnahme vom R_2BI zum R_2BCl gegenüber Hexamethyldisilthian, sind sowohl sterische als auch elektronische Gründe für die Reaktivität der Halogenborane von Bedeutung. Durch die Einführung eines Aminorestes wird die Lewisacidität des Boratoms durch die BN- π -Bindung geschwächt und damit die Reaktivität dieser Halogenborane stark herabgesetzt.

Zunehmender sterischer Anspruch der R_2N -Gruppen wirkt weiter reaktivitätsmindernd und übt zudem eine Produktkontrolle aus. Während man mit Me_2N - und Et_2N -Substituenten noch B_2S_2 -Vier- und B_3S_3 -Sechsringe erhält, entstehen mit iPr_2N - und tmp -Resten nur die Dithiadiboretane. Sie können thermisch, auch oberhalb des Schmelzpunktes, nicht in die isomeren Trithiatriborane überführt werden, da offenbar aus sterischen Gründen kein Sechsring ausgebildet werden kann.

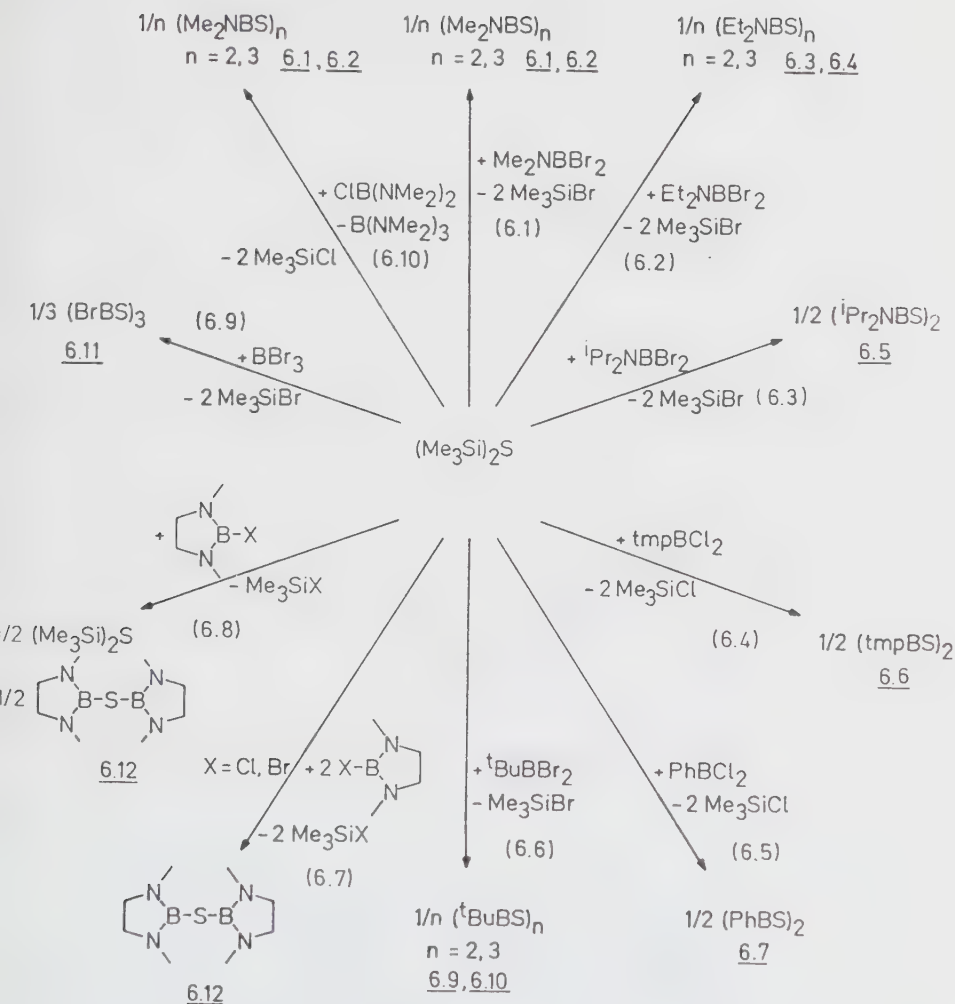
Als Resultat der Umsetzungen von Hexamethyldisilthian mit Halogenboranen ließ sich folgende Reaktivitätsreihe erstellen.

Tabelle 6.1: Reaktivitätsreihe der eingesetzten Halogenboran-Verbindungen. Soweit nicht anders angegeben, ist immer ein Erhitzen unter Rückfluss gemeint.

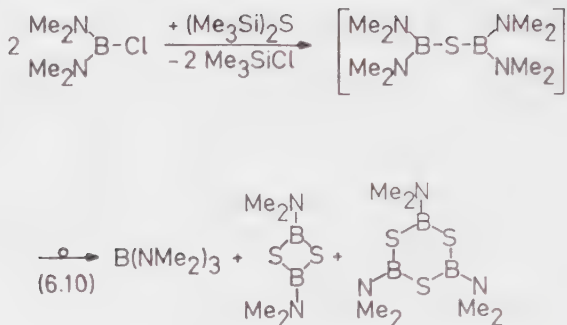
BBr_3 ($0^\circ C$) > $tBuBBr_2$ (RT) > $PhBCl_2$ (5 min, Benzol) > $(CH_2NMe)_2BBr$ (2 d RT) > $(CH_2NMe)_2BCl$ (1 h 30 min, Toluol) > Me_2NBBr_2 (6-8 h, Toluol) > Et_2BBr_2 (8h, Toluol) > iPr_2BBr_2 (1 Nacht, Toluol) > $tmpBCl_2$ (1 d, Toluol)

Die Darstellung eines Tetrakis(dimethylamino)diborylsulfans nach Gleichung 6.10 schlug fehl. Bei RT findet keine Umsetzung statt und im siedendem Toluol kann entstandenes Diborylsulfan $[(Me_2N)_2B]_2S$ unter Dimethylaminogruppenwanderung in die stabilen Produkte Tris(dimethylamino)boran und B_2S_2 - bzw. B_3S_3 -Ring disproportionieren.

Gleichungen 6.1-6.10:



Gleichung 6.10:

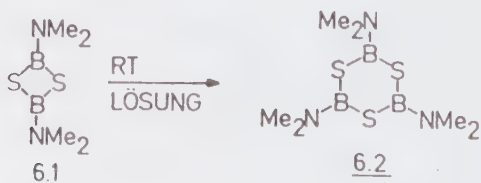


M. Schmidt und Mitarbeiter^{6,12)} beobachteten beim Tetraphenyldiborylsulfan, bei Temperaturen oberhalb von 134°C, ebenfalls eine irreversible Zersetzung in BPh₃ und (PhBS)₃.

Im Gegensatz zu U. Schuchardt^{6,18,6.19)}, der ohne LM bei 150°C arbeitete und (PhBS)₃ erhielt, entsteht bei der Umsetzung von PhBCl₂ in Benzol nach Gleichung 6.5 das kinetisch kontrollierte Produkt (PhBS)₂ (5 min Erhitzen zum Rückfluß).

Im Falle von Me₂NBBBr₂, das im siedenden Pentan nicht reagiert, erhält man im siedenden Toluol ein Gemisch von B₂S₂-Vier- und B₃S₃-Sechsring nach Gleichung 6.1.

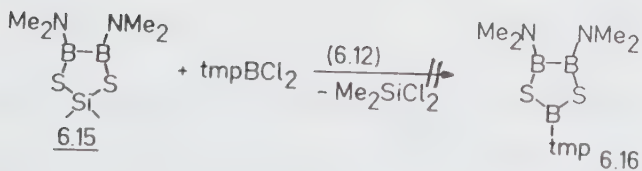
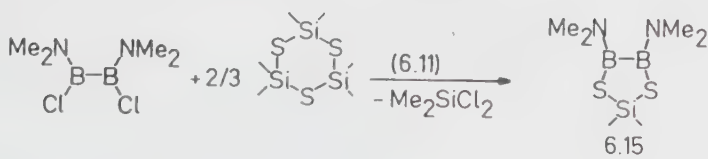
Gleichung 6.1:



Dieses konnte nicht in seine beiden Komponenten getrennt werden. In Lösung wandelt sich 6.1 zudem bei RT langsam in 6.2 um. Somit eignet sich die Silthianspaltung dann zur Synthese kinetisch kontrollierter BSB-Verbindungen, wenn die Boranverbindung so stark lewisacid ist, daß sie mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ bereits bei tiefen Temperaturen reagiert.

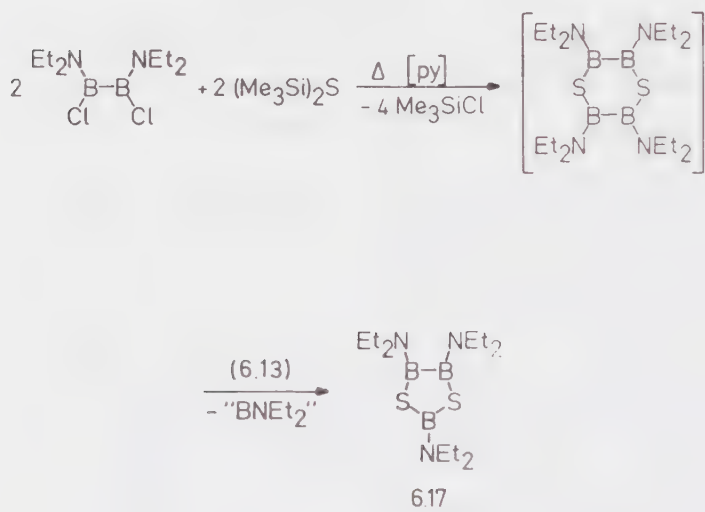
Um ein kristallines 1,3,2,4,5-Dithiatriborolan-Derivat für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde die Vorstufe 6.15 nach einer modifizierten Vorschrift von H. Pommerening^{6,23)} dargestellt (Gleichung 6.11). 6.15 reagiert jedoch nicht mit tmpBCl_2 zu 6.16 nach Gleichung 6.12.

Gleichungen 6.11 und 6.12:



Das diethylaminosubstituierte Dithiatriborolan 6.17, das formal durch Abspaltung eines spektroskopisch nicht nachweisbaren Borylens synthetisiert wurde, konnte nicht zur Röntgenbeugungsanalyse verwendet werden, da es sich bei 6.17 um eine viskose, flüssige Verbindung handelt (Gleichung 6.13).

Gleichung 6.13:



Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Ihre Daten finden sich in Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2: ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 6.1-6.5, 6.7, 6.9 und 6.10-6.12 (in ppm; LM: 1= C_6D_6 , 2= Toluol, 3= Benzol, 4= THF, 5= CH_2Cl_2 ; Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz)

Tabelle 6.2:

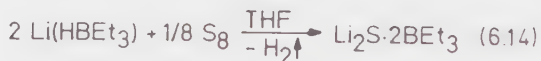
Nr.	Versuch	LM	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>6.1</u>	6.1a	2	36.3 (110)		
<u>6.2</u>	6.1a	2	39.1 (150)		
<u>6.1</u>	6.1b	1	36.4 (88)		2.50
<u>6.2</u>	6.1b	1	39.2 (129)		2.76
<u>6.1</u>	6.1c	2	36.2		
<u>6.2</u>	6.1c	2	38.9		
<u>6.1</u>	6.3	3	36.1 (78)		2.49
<u>6.2</u>	6.3	3	38.8 (114)		2.77
<u>6.3</u>	6.4	2	37.3		
<u>6.4</u>	6.5	1	39.2 (264)		3.25 Q ^{a)} , CH_2 1.00 T, CH_3
<u>6.5</u>	6.6	1	37.3 (181)	48.4 CH 23.1 CH_3	3.56 S ^{b)} , CH 1.13 D, CH_3
<u>6.7</u>	6.10	4	45.7 (552)		6.33 M, o- H 5.51 M, m,p- H
<u>6.11</u>	6.11	5	57.0		
<u>6.10</u>	6.12	1	71.1 (460)	29.5 CMe_3	1.16
<u>6.9</u>	6.12	1	52.2 (440)	27.3 CMe_3	1.05
<u>6.9</u>	6.13	5	31.5 (70)		3.17 CH_2 2.60 CH_3
<u>6.12</u>	6.14	1	31.1 (80)	51.3 CH_2 34.0 CH_3	2.96 CH_2 2.59 CH_3
<u>6.12</u>	6.15	3	30.7 (88)		2.98 CH_2 2.58 CH_3

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, b) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$

6.3 Aufbau einer BSB-Einheit mit Alkalimetallsulfiden

Der Einsatz von Metallsulfiden zum Aufbau einer Bor-Schwefel-Bindung gelang mit $\text{HgS}^{6.9)}$ oder mit Na_2S_2 für Disulfane^{6.12)}. Sulfide sind in unpolaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich und ihr synthetischer Wert damit gering. Das Problem der Unlöslichkeit konnte von Gladysz et al.^{6.24)} bei der Darstellung von organischen Thioethern dadurch umgangen werden, denn durch Umsetzung von Schwefel mit dem "Superhydrid" $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ in THF nach Gleichung 6.14 erhält man eine "supergesättigte Lösung von $\text{Li}_2\text{S} \cdot 2\text{BEt}_3$ in THF erhält.

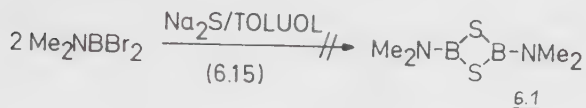
Gleichung 6.14:



Die Übertragung dieses Synthesepinzips auf Bor-Verbindungen führte nur zu Teilerfolgen. Es muß in THF gearbeitet werden, um das Metallsulfid M_2S ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) in Lösung zu halten. Da Mono- und Dihalogенborane aber bei RT Tetrahydrofuran spalten, erhält man unerwünschte Nebenprodukte, die nicht vom Produkt abgetrennt werden konnten. Freigesetztes BEt_3 wirkt, insbesondere bei Anwesenheit von Spuren an Hydrid-Ionen (siehe auch Kapitel 8), als Alkylgruppenüberträger. Arbeitet man THF-frei, um diese Schwierigkeiten zu umgehen, so fällt das entstandene M_2S als voluminöser, gelber Niederschlag aus, d. h. es liegen dann wieder heterogene Reaktionsbedingungen vor. So führt die Umsetzung von

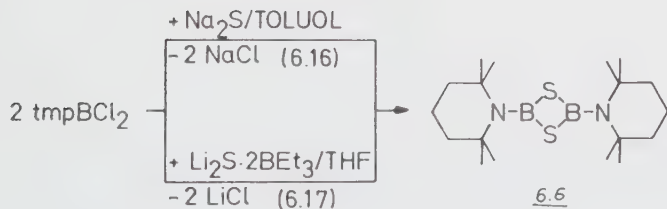
Me_2NBBR_2 in Toluol mit einer derartigen Suspension zu einer Vielfalt nicht identifizierter Verbindungen.

Gleichung 6.15:



Eindeutig verliefen hingegen Umsetzungen mit tmpBCl_2 . Sowohl in Toluol unter heterogenen Reaktionsbedingungen (Gleichung 6.16), als auch in THF (Gleichung 6.17) erhält man $(\text{tmpBS})_2$, 6.6.

Gleichungen 6.16 und 6.17:



Die NMR-spektroskopischen Daten von 6.6 finden sich in Tabelle 6.3.

Tabelle 6.3: ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 6.6 (in ppm, LM: C_6D_6 , Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz)

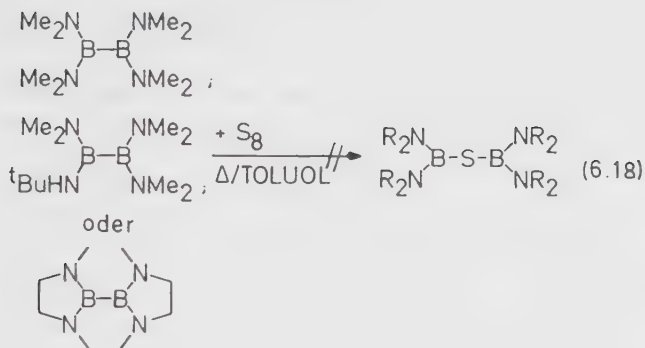
Nr.	Versuch	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>6.6</u>	6.8	40.2	57.0 C1,5 41.1 C2,4 33.2 C6,7 16.1 C3	1.60 H6,7 1.34 H2,3,4
<u>6.6</u>	6.9	40.7 (224)	57.0 C1,5 41.1 C2,4 33.2 C6,7 16.1 C3	1.59 H6,7 1.34 H2,3,4
<u>6.6</u>	6.7	40.7 (180)	57.0 C1,5 41.1 C2,4 33.2 C6,7 16.1 C3	1.59 H6,7 1.34 H2,3,4

6.4 Schwefelinserterion in Bor-Bor-Bindungen

Alle Versuche, in die BB-Bindung nach Gleichung 6.18 einer acyclischen Diboran(4)-Verbindung Schwefel einzuschieben, schlugen fehl.

Jedoch gelangen nach dieser Methode Ringerweiterungsreaktionen von 1,2,3-Azadiboriridinen zu 1,3,2,4-Thiaazadiboretidinen (Kapitel 5).

Gleichung 6.18:



6.5 Thermolyse von Eisen-Schwefel-Bor-Cluster-Verbindungen

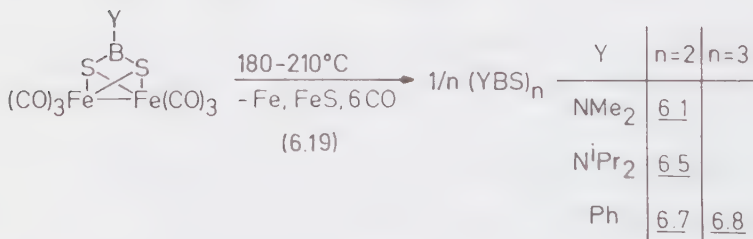
6.5.1 Einleitung

Zur Zeit besteht großes Interesse an der Darstellung von Mehrfachbindungssystemen, die im Widerspruch zur "Doppelbindungsregel"^{6.25)} stehen. Im Gegensatz zu den, in der Molekülchemie des Bors bisher dargestellten, erlaubten BC-Doppel-^{6.26)} und BN-Dreifachbindungen^{6.27)}, handelt es sich bei der Bor-Schwefel-Doppelbindung um ein System, das der Doppelbindungsregel widerspricht. Borthione als Analoga von Thioacyl-Kationen sind deshalb in kondensierter Phase unbekannt^{6.28)}. Sie wurden jedoch in Gasphasenreaktionen oder Tieftemperatur-Matrix-Untersuchungen als instabile Teilchen bei hohen Temperaturen erzeugt und charakterisiert. Beispiele sind $\text{HB}=\text{S}$ ^{6.29)}, $\text{HalB}=\text{S}$ ^{6.28, 6.30)} und $\text{MeB}=\text{S}$ ^{6.31)}.

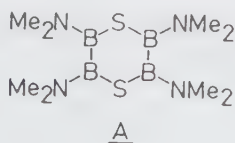
6.5.2 Beschreibung der Thermolysen

Die Massenspektren der μ -(Aminoborandithiolato)bis(tricarbonyl-eisen)-Verbindungen 8.7, 8.11 und $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$ weisen als Basispeak die monomere Spezies $\text{R}_2\text{NB}=\text{S}^+$ auf. Deshalb wurde versucht, durch Thermolyse der Eisen-Schwefel-Bor-Cluster, dieses hochreaktive Aminoborathion in situ zu erzeugen, abzufangen und zu charakterisieren. Sublimierte μ -(Aminoborandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen wie 8.7 und $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$ zeigen in den ^{11}B -NMR-Spektren Signale bei 36 bzw. 37 ppm⁶⁻³², die auf die Gegenwart von Dithiadiboretanen $(\text{R}_2\text{NBS})_2$ hinweisen. In einem Vorversuch wurde die Verbindung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt, die thermisch instabilste Verbindung, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{NMe}_2$, 8.7, in Hexadekan (Sdp. 287°C), erhitzt. Die Zersetzung erfolgt im Temperaturbereich von 180-210°C, der für die Pyrolysen nach Gleichung 6.19 eingehalten wurde.

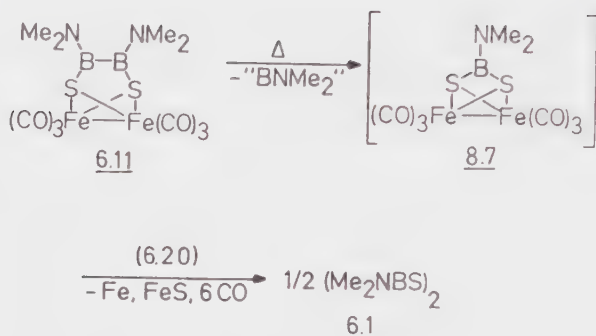
Gleichung 6.19:



Während 6.1 bei der Thermolyse in Lösung nicht vom LM abgetrennt werden konnte, liefert die LM-freie Thermolyse generell gute Ausbeuten. Die Pyrolyse erfolgt rasch; mutmasslich resultiert zunächst monomeres $R_2NB=S$, das sich in der Gasphase bzw. bei der Kondensation dimerisiert. Im Gegensatz zur Silthianspaltung entsteht im Falle von $R_2N= NMe_2$ das Dithiadiboretan und nicht das thermodynamisch stabilere Trithiatriboran, $(Me_2NBS)_3$, 6.2. Bei der Zersetzung von $(CO)_6Fe_2S_2BPh$, 8.3, erhält man ein Gemisch von $(PhBS)_n$ ($n= 2$, 6.7; $n= 3$, 6.8), während bei der Silthianspaltung in siedendem Benzol nur das Dimere anfällt. Der Unterschied zur Zersetzung aminosubstituierter Eisen-Bor-Cluster besteht darin, dass $PhB=S$ eine geringere elektronische Stabilisierung erfährt, somit reaktiver ist und mit dem Dimeren zum Trimeren abreagiert. In Analogie zur Zersetzung des Monoborancusters, $(CO)_6Fe_2S_2BNMe_2$, 8.7, erwartet man bei der Pyrolyse der Diboran(4)-Verbindung, $(CO)_6Fe_2S_2B_2(NMe_2)_2$, 8.11, das bereits bekannte Sechsring-Dimere A^{6.33}, nicht jedoch $(Me_2NBS)_2$, 6.1. Da bei der partiellen Zersetzung von 8.11 ^{11}B -NMR-spektroskopisch 8.7 nachgewiesen werden konnte, dürfte 6.1 nicht über eine Disproportionierung von A, sondern durch Zersetzung von 8.7 gemäß Gleichung 6.20 entstehen^{6.32}.

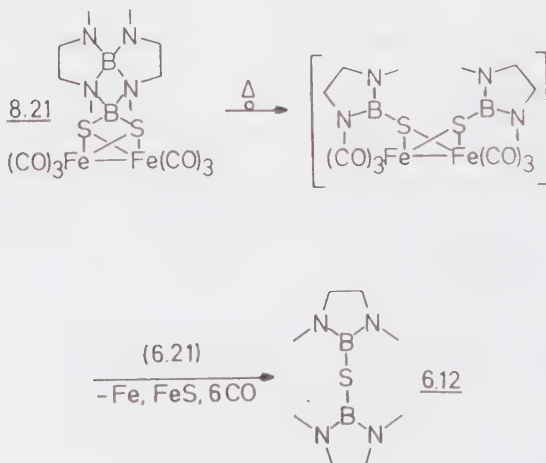


Gleichung 6.20:



Die Pyrolyse der spirocyclischen Verbindung, 8.21, liefert Bis-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborodin-2-yl)sulfid, 6.12, dessen Bildung eine Reversion der "anormalen Dimerisierung"^{6.34)} voraussetzt, wie in Gleichung 6.21 skizziert.

Gleichung 6.21:



6.6 Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen

$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$	<u>6.2</u>	$(\text{Me}_2\text{NBS})_2$	<u>6.1</u>
$(\text{Et}_2\text{NBS})_2$	<u>6.3</u>	$(\text{Et}_2\text{NBS})_3$	<u>6.4</u>
$(^i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$	<u>6.5</u>	$(\text{tmpBS})_2$	<u>6.6</u>
$(\text{PhBS})_2$	<u>6.7</u>	$(\text{PhBS})_3$	<u>6.8</u>
$(^t\text{BuBS})_2$	<u>6.9</u>	$(^t\text{BuBS})_3$	<u>6.10</u>
$[(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B}]_2\text{S}$	<u>6.12</u>	$(\text{BrBS})_3$	<u>6.11</u>
$(\text{PhBO})_3$	<u>6.13</u>	$(\text{HSBS})_3$	<u>6.14</u>
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{S}_2(\text{SiMe}_2)$	<u>6.15</u>	$\text{B}_3(\text{NMe}_2)_2\text{tmpS}_2$	<u>6.16</u>
$\text{B}_3(\text{NEt}_2)_3\text{S}_2$	<u>6.17</u>		

6.7 Diskussion der NMR-Daten

Alle in Kapitel 6 beschriebenen Verbindungen wurden ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die δ -Werte finden sich in den Tabellen 6.2-4. Charakteristisch ist, dass alle Dithiadiboretane (amino-, alkyl- und aryl-substituiert) besser abgeschirmte Kerne zeigen, als die entsprechenden Trithiatriborane. Die Vierringheterocyclen scheinen somit über eine größere Elektronendichte zu verfügen, die sich in der Abschirmung der drei Kerne, ^1H , ^{11}B , ^{13}C widerspiegelt. Mit Zunahme des sterischen Anspruchs der aminosubstituierten Dithiadiboretane, in der Reihe 6.1 (NMe_2), 6.3 (NEt_2), 6.5 ($^i\text{Pr}_2$), 6.6 (tmp), wandern die ^{11}B -NMR-Signale zu höheren Frequenzen. Die Verschiebung des Diborylsulfids 6.12 entspricht der eines 2-Alkylthio-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidins^{6.35}).

Die NMR-spektroskopischen Daten der durch Thermolyse von FeSB-Cluster erhaltenen Verbindungen finden sich in Tabelle 6.4.

Tabelle 6.4: ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 6.1, 6.2, 6.5, 6.7, 6.8, 6.12 und 6.13 (in ppm; LM: 1= C_6D_6 , 2= CDCl_3 ; Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz)

Nr.	Versuch	LM	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>6.1</u>	6.22	1	36.5 (88)		2.49
<u>6.1</u>	6.23	1	36.5 (73)		2.49
<u>6.1</u>	6.24a	1	36.4 (103)	38.4	2.50
<u>6.2</u>	6.24a	1	39.3 (132)	48.3	2.76
<u>6.1</u>	6.24b	2	35.9 (86)	38.7	2.82
		1	36.5 (70)		2.49
<u>6.5</u>	6.25a	1	37.2		3.57 $\text{S}^{\text{a)}$, CH 1.13 D, CH_3
<u>6.5</u>	6.25b	1	37.3 (170)		3.56 $\text{S}^{\text{b)}$, CH 1.13 D, CH_3
<u>6.12</u>	6.28	1	30.5		2.96 CH_2 2.59 CH_3
<u>6.7</u>	6.29	2	45.7 (328)	135.7 o- C 132.7 p- C 128.0 m- C	
<u>6.8</u>	6.29	2	63.8		
<u>6.13</u>	6.29	1	30.0 (633)	135.9 o- C 132.7 p- C	8.25 M, o- H 7.36 M, m,p- H

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.3 \text{ Hz}$, b) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$

6.8 Röntgenstrukturanalysen von ($i\text{Pr}_2\text{NBS}$)₂, 6.5 und (Me_2NBS)₃, 6.2

6.5 besitzt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum und damit ein planares Vierringsystem mit nahezu koplanarer Einstellung der BNC1C4-Ebene zur Ringebene (Abbildung 6.1).

Bislang sind die Strukturen von (tmpBS)₂^{6.36}, 6.6 und (Et_2NBS)₂^{6.11}, 6.3 beschrieben worden. ($i\text{Pr}_2\text{NBS}$)₂, 6.5, eignet sich zu einem Vergleich der Bindungslängen und -winkel, in der Reihe von Dithiadiboretanen (R_2NBS)₂ mit steigendem sterischen Anspruch der Aminosubstituenten.

Tabelle 6.5: Ausgewählte, durchschnittliche Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 6.3, 6.5 und 6.6.

Verbindung	B-S	B-N	B-S-B	S-B-S
<u>6.3</u>	184(4)	1.38(5)	76(2)	105(3)
<u>6.5</u>	185.3(4)	138.4(4)	78.2(2)	101.8(2)
<u>6.6</u>	185.8(2)	139.9(3)	81.5(1)	98.5(2)

Die BN-Bindungen werden mit zunehmendem sterischen Anspruch der R_2N -Gruppen länger, d. h. die BN-Bindungen werden schwächer. Diese Tendenz manifestiert sich in den ^{11}B -NMR-Spektren durch eine Signalverschiebung zu höheren Frequenzen, denn durch die Schwächung der BN- π -Bindung wird die Elektronendichte am Boratom vermindert. Die BS-Bindungslänge nimmt in der genannten Reihe ebenfalls zu. Dies hat zur Konsequenz, dass die Ringinnenwinkel am Boratom kleiner und am Schwefelatom größer werden.

Auch der Vergleich der transannularen BB- und SS-Abstände zeigt die zunehmende, rautenförmige Verzerrung der BS-Vierringstruktur mit Abnahme der Größe der Aminogruppe.

Tabelle 6.6: Nichtbindende BB- und SS-Abstände (in pm) von 6.3, 6.5 und 6.6 in pm.

Verbindung	BB	SS
<u>6.3</u>	224	300
<u>6.5</u>	233.7	287.7
<u>6.6</u>	242.5	281.6

Abbildung 6.1: ORTEP-Plot von 6.5

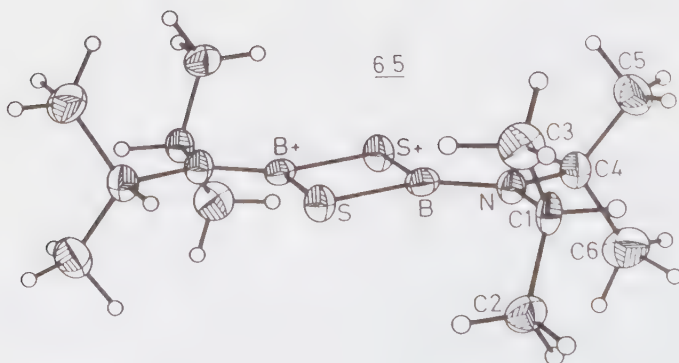


Tabelle 6.7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 6.5, Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen	Bindungswinkel
S-B 185.4(4)	B-S-B+ 78.2(2)
S-B+ 185.2(4)	S-B-N 130.5(3)
B-N 138.4(4)	S-B-S+ 101.8(2)
N-C1 148.7(4)	N-B-S+ 127.6(3)
N-C4 149.1(5)	B-N-C1 123.9(3)
	B-N-C4 120.3(3)

6.2 besitzt einen planaren Sechsring. Die Aminogruppen sind koplanar zur Ringebene eingestellt. Alle Atome, außer den Wasserstoffatomen, liegen in einer kristallographischen Spiegelebene. Die Struktur konnte nur bis zu einem R-Wert von etwa 8% verfeinert werden. Grund dafür kann Lösungsmittel oder Dimethylamin sein, das in den Kristallverband unstöchiometrisch eingebaut ist.

Auch für Trithiatriborane sind zwei Röntgenstrukturuntersuchungen für (HSBS)₃^{6.20)} und (BrBS)₃^{6.37)} durchgeführt worden.

In Tabelle 6.8 sind die gemittelten Bindungsabstände und Bindungswinkel im Vergleich zu 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.8: Ausgewählte, gemittelte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 6.11, 6.14 und 6.2.

Verbindung	B-S	B-S-B	S-B-S
<u>6.11</u>	180.7	109.2	130.7
<u>6.14</u>	180.3	109.9	130.0
<u>6.2</u>	181.4	111.9	128.0

Während 6.11 und 6.14 nahezu identische Werte zeigen, ist bei 6.2 die BS-Bindung im Durchschnitt länger und der Ringinnenwinkel am Schwefelatom größer und damit am Boratom kleiner. Grund dafür kann der Aminorest sein, der durch eine BN- π -Rückbindung die Elektronendichte am Bor-Atom anhebt. Dies kann zu einer Schwächung der BS-Bindung führen. Eine weitere Diskussion erübrigt sich wegen des schlechten R-Wertes und der damit verbundenen großen Standardabweichungen (vergleiche Tabelle 6.9).

Abbildung 6.2: Molekül-Plot von 6.2

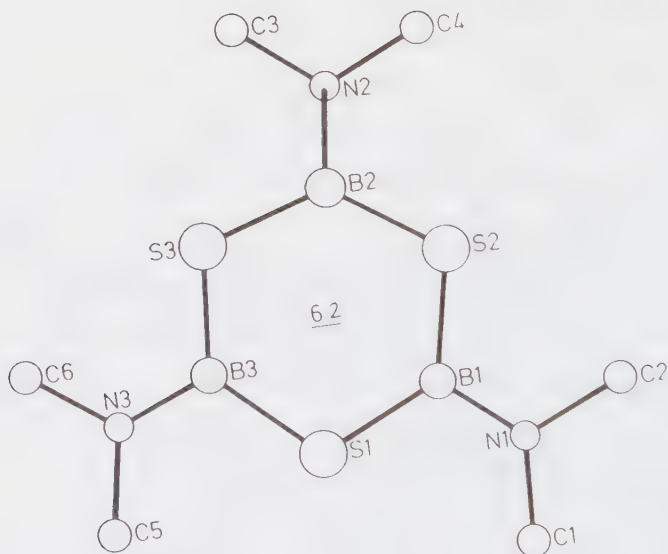


Tabelle 6.9: Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 6.2, Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen

B1-S1	182.4(13)	B1-N1	143.0(17)
B1-S2	180.2(13)	B2-S2	179.9(15)
B2-S3	181.4(15)	B2-N2	143.1(17)
B3-S1	184.1(13)	B3-S3	180.6(13)
B3-N3	139.1(16)		

Bindungswinkel

S1-B1-S2	128.3(8)	B1-S1-B3	111.6(6)
B1-S2-B2	111.9(6)	S2-B2-S3	128.7(8)
B2-S3-B3	112.3(6)	S1-B3-S3	127.1(8)

6.9 Literaturverzeichnis von Kapitel 6

- 6.1) H. Nöth und W. Rattay, J. Organomet. Chem. 312, 139 (1986).
- 6.2) a) A. Stock und M. Blix, Ber. Deut. Chem. Ges. 34, 3039 (1901).
b) A. Stock und O. Poppenberg, Ber. Deut. Chem. Ges. 34, 399 (1901).
- 6.3) E. Wiberg und W. Sturm, Angew. Chem. 67, 483 (1955).
- 6.4) a) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 8B, 529 (1953).
b) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 108 (1955).
c) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 109 (1955).
d) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 111 (1955).
e) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 112 (1955).
f) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 112 (1955).
g) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 8B, 689 (1953).
- 6.5) a) Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 19, Borverbindungen Teil 3, S.37, S.38, S.40 (1975).
b) Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, B Boron Compounds, 1st Supplement, Volume 3, S.35, S.63, S.68, S.69 (1981).
c) Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, B Boron Compounds, 1st Supplement, Volume 2, S.161 (1980).
d) Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 23, Borverbindungen Teil 5, S.275 (1975).
- 6.6) R. Hillel, J. Bouix und M.T. Forel, Bull. Soc. Chim. France 1974, 83.

- 6.7) M. Schmidt und W. Siebert, Angew. Chem. 78, 607 (1966).
- 6.8) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 113 (1955).
- 6.9) R.H. Cragg, M.F. Lappert und B.P. Tilley, J. Chem. Soc. A, 947 (1967).
- 6.10) M. Schmidt, F.R. Rittig und W. Siebert 25B, 1344 (1970).
- 6.11) a) G.W. Bushnell und G.A. Rivett, Can. J. Chem. 55, 3294 (1977).
b) J.A. Forstner und E.L. Muetterties, Inorg. Chem. 5, 164 (1966).
- 6.12) W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 23, 329 (1970).
- 6.13) M. Schmidt, W. Siebert, E. Gast und F. Riegel, J. Organomet. Chem. 90, 13 (1975).
- 6.14) M. Schmidt und F.R. Rittig, Z. Anorg. Allgem. Chem 394, 152 (1972).
- 6.15) S. Jerumanis und J.M. Lalancette, J. Org. Chem. 31, 1531 (1966).
- 6.16) H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 28, 167 (1971).
- 6.17) a) H. Nöth und U. Schuchardt, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 97 (1975).
b) B. Wrackmeyer, Dissertation, Universität München, 1973.
- 6.18) H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organomet. Chem. 134, 297 (1977).
- 6.19) U. Schuchardt, Dissertation, Universität München 1973.
- 6.20) W. Schwarz, H.D. Hausen, H. Hess, J. Mandt, W. Schmelzer und B. Krebs, Acta Cryst. B29, 2029 (1973).
- 6.21) J.A. Forstner und E.L. Muetterties, Inorg. Chem. 5, 164

(1966).

- 6.22) E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. 10B, 114 (1955).
- 6.23) H. Pommerening, Dissertation, Universität München, 1979.
- 6.24) J.A. Gladysz, V.K. Wong und B.S. Jick, Tetrahedron 35, 2329 (1979).
- 6.25) P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975).
- 6.26) B. Glaser und H. Nöth, Angew. Chem. 97, 424 (1985).
- 6.27) a) H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch. 30B, 1460 (1983).
b) P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougéard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. 117, 1089 (1984).
- 6.28) H.W. Kroto, Chem. Soc. Rev. 11, 435 (1982).
- 6.29) a) E.F. Pearson und R.V. McCormick, J. Chem. Phys. 58, 1619 (1973).
b) R. Kirk und P.L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Com. 1967, 18.
- 6.30) a) T.A. Cooper, H.W. Kroto, C. Kirby und N.P.C. Westwood, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 1047.
b) C. Kirby, H.W. Kroto und N.P.C. Westwood, J. Am. Chem. Soc. 100, 3766 (1987).
- 6.31) C. Kirby und H.W. Kroto, J. Mol. Spectrosc. 83, 1 (1980).
- 6.32) W. Rattay, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 6.33) a) H. Nöth, H. Fussstetter, H. Pommerening und T. Taeger, Chem. Ber. 113, 342 (1980).
b) H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber. 119, 2261 (1986).
c) S.C. Malhotra, Inorg. Chem. 3, 862 (1964).
- 6.34) H. Fußstetter, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. 110, 1931 (1977).

- 6.35) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 106, 1145 (1973).
- 6.36) a) E. Hanecker, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber. 119,
1904 (1986).
- b) D. Männig, Ch.K. Narula, H. Nöth und U. Wietelmann,
Chem. Ber. 118, 3748 (1985).
- 6.37) W. Schwarz, H.-D. Hausen und H. Hess, Z. Naturforsch. 29B,
596 (1975).

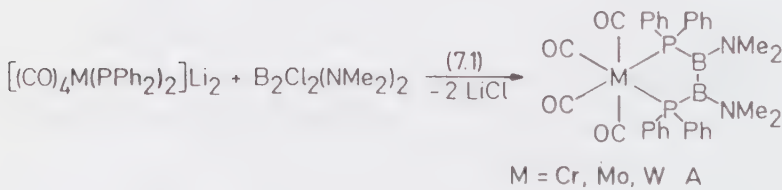
7 BOR-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN

7.1 Das Bis(dimethylamino)bis(diphenylphosphino)diboran(4) als Chelatligand in der metallorganischen Chemie

7.1.1 Einleitung

In seiner Dissertation über Boryl-Phosphan-Metall-Carbonyle gelang S.N. Sze^{7.1)} die Darstellung von 7.2 durch Umsetzung von zwei Äquivalenten LiPPh_2 mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ nicht, da seiner Meinung nach, eine basenkatalysierte Ligandenumordnung an der Diboran(4)-Verbindung stattgefunden hat. 7.2 sollte als zweizähniger Chelatligand, durch Verdrängung von Acetonitril oder durch thermische CO-Abspaltung, über die beiden Phosphoratome an das Metallzentrum koordiniert werden. Zur Synthese der Komplexe vom Typ A diente deshalb die Methode von Treichel^{7.2)} über die doppelte Metallierung der Bis(phosphan)-Komplexe mit anschließender Umsetzung mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ nach Gleichung 7.1.

Gleichung 7.1:

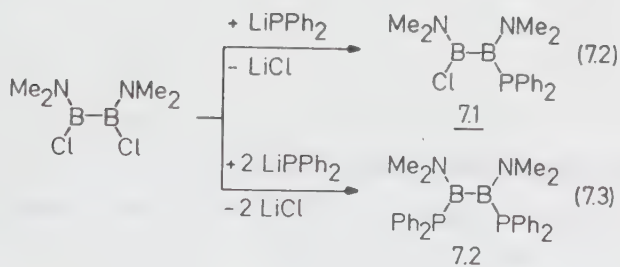


7.1.2 Darstellung von 7.1 und 7.2

Da mit $B_2(NEt_2)_2(PEt_2)_2^{7.3)}$ eine stabile, diphosphorsubstituierte Diboran(4)-Verbindung bekannt war, wurde ein erneuter Versuch zur Darstellung des Diphenylphosphino-Derivats 7.2 unternommen.

In zwei parallel durchgeführten Versuchen brachte man $B_2(NMe)_2Cl_2$ mit einem und zwei Äquivalenten $LiPPh_2$ zur Umsetzung. Im ersten Fall entstand 7.1, im zweiten (nach Gleichung 7.3) das Bis(diphenylphosphino)diboran(4)-Derivat 7.2. 7.1 und 7.2 eignen sich gut für einen spektroskopischen Vergleich.

Gleichungen 7.2 und 7.3:

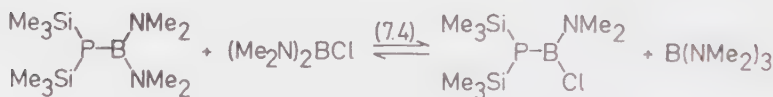


Man erhält kristallines 7.2 in 53% Ausbeute. 7.1 und 7.2 sind in Lösung sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Die spektroskopische Untersuchung des Rückstandes der Umkristallisation zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 36 ppm, das mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums (41.2 ppm) als $B_2(NMe_2)_4$ identifiziert werden kann, und weitere Signale bei 52.7, 46.1 und 21.0 ppm, ein Hinweis auf basenkatalysierte Ligandenumordnung $^{7.1)}$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich ausser dem Signal für 7.2 (-33.0 S

ppm) noch Singulett bei -35.0 und -37.4 ppm sowie für HPPH_2 bei -39.8 ppm (D, mit $^1\text{J}(\text{PH}) = 215 \text{ Hz}$). Phosphane entstehen als Hydrolyseprodukte immer bei Umsetzungen von Lithiumphosphiden^{7.3,7.4}. 7.1 disproportioniert bei dem Versuch der destillativen Aufarbeitung in $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ und 7.2. G. Fritz und W. Hölderlich^{7.5} beobachteten bei Silylphosphino(dimethylamino)boranen ebenfalls ein thermisch beeinflussbares Gleichgewicht, das durch einen Cl/NMe_2 -Austausch zustande kommt.

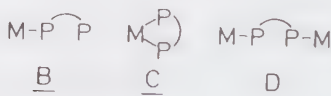
Gleichung 7.4:



7.1.3 Darstellung des Metallkomplexes 7.3

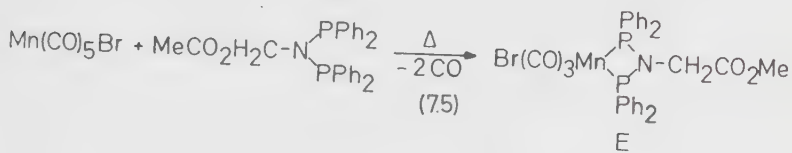
Unter geeigneten Bedingungen kann 7.2 als einzähniger Ligand, als Chelat- oder als Brückenligand fungieren, wie die Formeln B - D schematisch darstellen.

Abbildung 7.1:



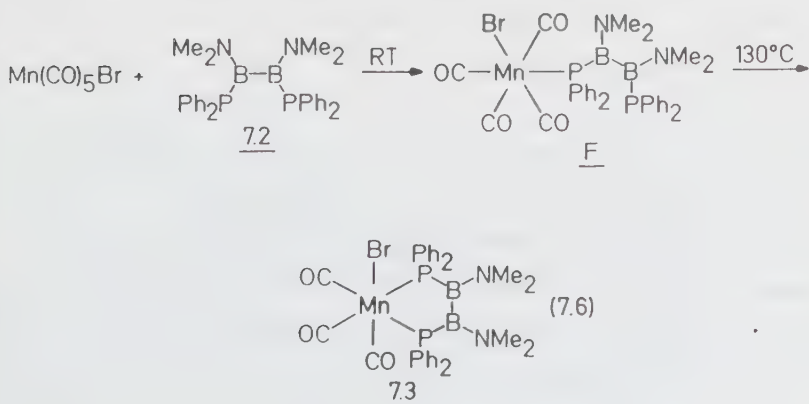
In Anlehnung an eine von H.G. Fick^{7.6)} durchgeführte Umsetzung von N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ zu E, wurde versucht, 7.2 als Chelatligand vom Typ C (Abbildung 7.1) einzusetzen.

Gleichung 7.5:



Die thermischen Substitutionsreaktionen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Hal}$ mit einer Reihe von Phosphorliganden verlaufen nach kinetischen Untersuchungen von Angelici^{7.7)} nach einem dissoziativen Mechanismus. Bei RT fällt der nicht näher untersuchte einzähnig koordinierte Tetracarbonylkomplex E an, der bei 130°C zu 7.3 weiterreagiert.

Gleichung 7.6:

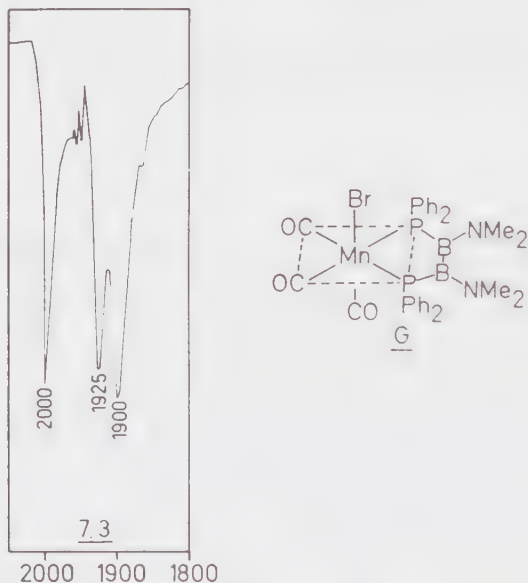


7.1.4 Diskussion der spektroskopischen Daten

Von 7.2 und 7.3 wurden zur Überprüfung der Summenformeln Massenspektren angefertigt. Sie zeigen keine Besonderheiten und bestätigen den monomeren Charakter der Produkte.

Abbildung 7.2:

IR-Spektrum von 7.3 in Nujol im Bereich von 2500 - 1800 cm^{-1} .



Die drei CO-Absorptionen von 7.3 von etwa gleicher Intensität weisen die Verbindung als cis-Tricarbonylkomplex G aus^{7,8)}. Jede andere Anordnung der Liganden müßte im IR-Spektrum zu einem Muster aus zwei starken und einer schwachen Bande führen. Die IR-spektroskopischen Ergebnisse konnten durch Röntgenstrukturanalysen analoger Verbindungen bewiesen werden^{7,9)}.

Tabelle 7.1: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 7.1-7.3 und HPPh_2 (in ppm;
LM: 1= C_6D_6 , 2= CDCl_3 ; die Kopplungskonstanten in Klammern in Hz)

Nr.	LM	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
HPPh_2	1	7.35 M, o- <u>H</u>	135.3 D (10), <u>CP</u>
		6.98 M, m,p- <u>H</u>	134.2 D (19), o- <u>C</u>
		5.16 D (215), P <u>H</u>	128.8 D (7), m- <u>C</u>
			128.6 p- <u>C</u>
<u>7.1</u>	1	7.60 M, o- <u>H</u>	138.0 D (7), <u>CP</u>
		7.06 M, m,p- <u>H</u>	135.1 D (18), o- <u>C</u>
		2.70 D (2.2), trans	128.3 D (7), m- <u>C</u>
		2.39, cis	127.5 p- <u>C</u>
		2.59, 2.38	46.2 D (5), cis
			42.9 D (20), trans
<u>7.2</u>	1		42.1, 37.1
		7.39 M, o- <u>H</u>	138.2 D (6), <u>CP</u>
		7.10 M, m,p- <u>H</u>	135.5 D (17), o- <u>C</u>
		2.72 D (2.0), trans	128.3 D (7),m- <u>C</u>
		2.39, cis	127.3 p- <u>C</u>
			46.8 D (8), cis
<u>7.3</u>	2		43.7 D (20), trans
		7.79 M, o- <u>H</u>	46.0 D (8)
		7.24 M, m,p- <u>H</u>	43.5 D (5)
		3.15, 2.39 breit	

Tabelle 7.2: ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten von 7.1-7.3 und HPPh_2 (in ppm; LM: 1= C_6D_6 , 2= CDCl_3 ; Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz)

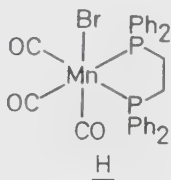
Verbindung	LM	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$
HPPh_2	1		-39.8 D ^{a)}
<u>7.1</u>	1	50.3, 40.9	-39.4
<u>7.2</u>	1	53.7 (820)	-33.0 (24)
<u>7.3</u>	2	49.4 (1010)	-4.0

a) $^1\text{J}(\text{PH}) = 215 \text{ Hz}$

Zum Vergleich und als Richtwert für die ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen, wurde Diphenylphosphan in die Tabellen 7.1 und 7.2 aufgenommen. 7.1 zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum, wie erwartet, zwei Signale, wobei das bei höherem Feld dem halogensubstituierten Boratom zugeordnet wird. Die Boratome von 7.3 sind gegenüber der freien Diboran(4)-Verbindung 7.2 um 4.3 ppm besser abgeschirmt. Da die Phosphoratome durch die Koordination zum Metallzentrum entschirmt werden^{7,10)}, stellt sich die Frage, warum die Boratome in 7.3 einen Abschirmungsgewinn erfahren. Der Grund dafür ist die Konformationsänderung durch die Koordination des Liganden am Metallzentrum unter Ausbildung eines Fünfringes. Die Me_2N -Reste können sich nun, aus sterischen Gründen, nahezu koplanar zur B_2P -Ebene einstellen und somit über eine stärkere $\text{BN}-\pi$ -Rückbindung mehr Elektronendichte an das Boratom abgeben. Ähnliche Abschirmungsgewinne von 5-10 ppm für die Boratome konnte auch Sze^{7,1)} bei der Koordination von (Phosphino)monoborane an Metallatome beobachten.

7.2 kann mit Bis(diphenylphosphino)ethylen, dppe, verglichen werden. Die Koordination des dppe an den gleichen Metallkomplex, H, bringt den Phosphoratomen ein Abschirmungsverlust von 80.8 ppm^{7.11)}, während es bei 7.2 und 7.3 nur 29 ppm sind.

Abbildung:



Ein Vergleich der IR-Daten von H^{7.12)} mit 7.3 zeigt bei den CO-Valenzschwingungen eine Verschiebung um etwa 20 cm⁻¹ zu tieferen Frequenzen und damit eine Schwächung der M-CO-Bindungen. Daraus läßt sich schließen, daß borylsubstituierte Phosphane ein stärker basisches P-Zentrum als kohlenstoffsubstituierte Phosphane aufweisen.

Tabelle 7.3: ν -CO von H in CHCl₃ und von 7.3 in Nujol

H 2022, 1959 und 1918 cm⁻¹

7.3 2000, 1925 und 1900 cm⁻¹

7.2 Bor-Phosphor-Heterocyclen

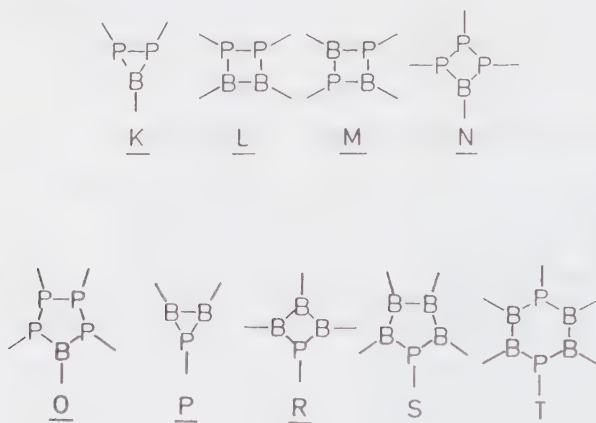
Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. P. Kölle erarbeitet.

7.2.1 Einleitung

Ebenso wie man eine Vielzahl von Phosphino- und Phosphidoboranen konzipieren kann, müßte eine Palette cyclischer Phosphinoborane existieren. Nachfolgend ist eine Reihe drei- bis sechsgliedriger Heterocyclen aufgelistet (Abbildung 7.5).

Abbildung 7.5 zeigt einige mögliche Beispiele aus der Reihe der reinen BP-Heterocyclen der Ringgrößen drei bis sechs mit dreifach koordiniertem Bor- und Phosphoratomen.

Abbildung 7.5:



Literaturbekannt sind ein Diphosphaboriran^{7.14)}, K, und ein 1.2.3.4-Diphosphadiboretan^{7.15)}, L, von der Arbeitsgruppe M. Baudler, ferner einige 1.3.2.4-Diphosphadiboretane, M, mit alternierenden BP-Bindungen^{7.4,7.5,7.16)} sowie das von P. Kölle^{7.4)} vor kurzem synthetisierte 1.2.3.4-Triphosphaboretan, N. Vertreter von O-S waren bislang nicht bekannt. Besonderes Interesse erheischt das Phosphadiboriran, P, da es mit den in Kapitel 4 beschriebenen Azadiboriridinen vergleichbar wäre. Außerdem sollte untersucht werden, ob sich lineare Polyboranverbindungen (Kapitel 1 und 2, $B \geq 2$) für den Aufbau der Polyboran-Phosphor-Cyclen, P, R und S eignen.

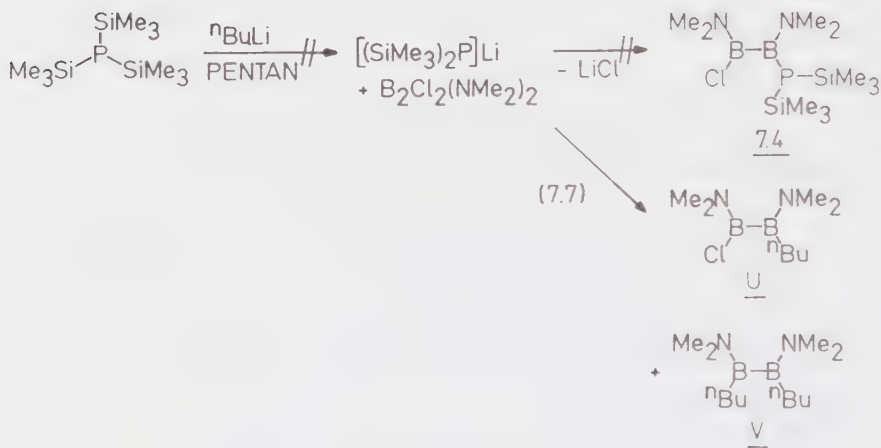
7.2.2 Versuch der Darstellung eines 1.2.3-Phosphadiborirans

Aus der großen Palette möglicher Synthesewege für einen B_2P -Dreiring seien folgende kurz aufgezählt.

- 1) eine [2+1]-Cycloaddition durch Umsetzung eines Borylens mit einer BP-Doppelbindung und
- 2) Haloborierung einer BP-Doppelbindung mit einem Dihalogenboran und anschließender Enthalogenie zum Dreiring. Beide Methoden sind derzeit experimentell nicht zu überprüfen, da Verbindungen mit BP-Doppelbindung noch unbekannt sind^{7.4)}.
- 3) Umsetzung von dilithiierten Phosphiden^{7.17)} mit Dihalogendiborran(4)-Verbindungen,
- 4) Cyclisierende Enthalogenie eines Dihalogendiborylphosphans.

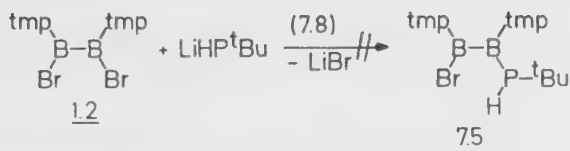
Die cyclisierende, thermische Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid und die baseninduzierte HX-Abspaltung unter Ringausbildung scheiterte zum Teil an den nicht zugänglichen Ausgangsverbindungen. Die Metallierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ mit $n\text{BuLi}$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PLi}$, die in THF oder Monoglyme quantitativ erfolgt^{7.5, 7.17}, führt in einem inerten LM wie Pentan nicht zum Lithiumphosphid. In Folgeumsetzung mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2$ werden nur die alkylierten Produkte U und V isoliert nach Gleichung 7.7 isoliert.

Gleichung 7.7:



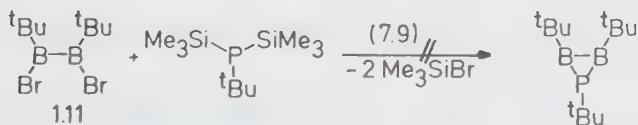
Auch 7.5, zur cyclisierenden HX-Abspaltung geeignet, konnte nicht erhalten werden. Die Diboran(4)-Verbindung 1.2 erlaubt aus sterischen Gründen keinen nucleophilen Angriff am Boratom.

Gleichung 7.8:



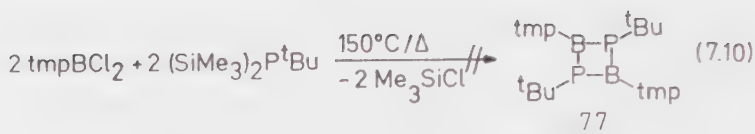
Die Umsetzung von $\text{B}_2^t\text{Bu}_2\text{Br}_2$, 1.11, mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}^t\text{Bu}$ ergibt bei RT ein einheitliches Produkt, dem NMR-spektroskopisch die Struktur 7.6 zugeordnet werden kann. 7.6 zersetzt sich beim Erhitzen (Versuch der Destillation) in eine Reihe nicht identifizierter Verbindungen.

Gleichung 7.9:



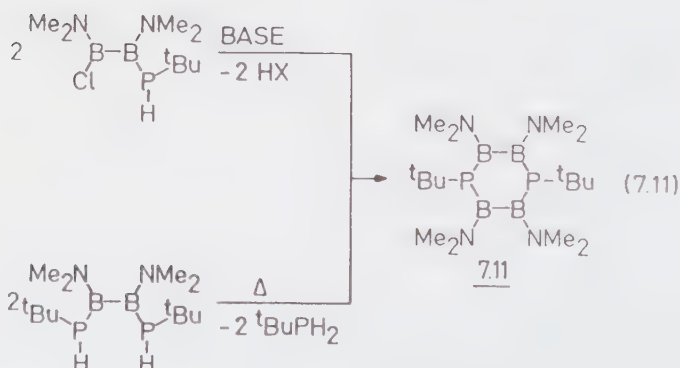
Der mißlungene Versuch der Me_3SiHal -Abspaltung, aus der thermisch stabilen, aminosubstituierten Monoboranverbindung tmpBCl_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}^t\text{Bu}$ zeigt, dass nur stark lewisacide Boranverbindungen zur Reaktion gebracht werden können.

Gleichung 7.10:



Die baseninduzierte HX-Abspaltung und die thermische $t\text{BuPH}_2$ -Abspaltung, an einem Diboran(4)-System von P. Kölle^{7,4)} untersucht, führt zur Cyclisierung unter Ausbildung einer BP-Bindung. Das Produkt erwies sich jedoch massenspektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch nicht als Dreiring-Verbindung, sondern als dessen Dimeres, dem 1.4.2.3.5.6-Diphosphatetraboran-Derivat, 7.11.

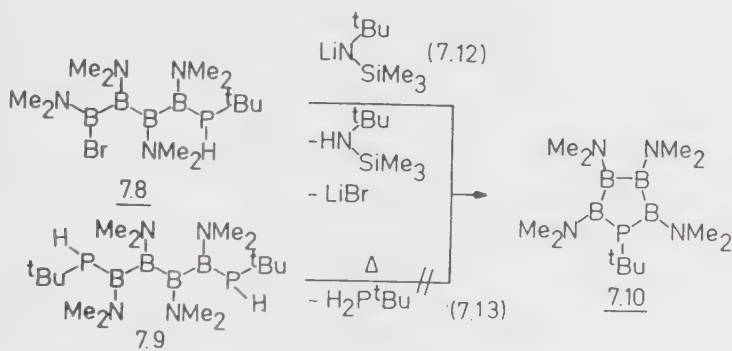
Gleichung 7.11:



7.2.3 Darstellung des 1.2.3.4.5-Phosphatetraborolans, 7.10

Analoge Versuche mit den neu dargestellten Verbindungen 7.8 und 7.9 führen nur im Fall der Dehydrohalogenierung von 7.8 zum 1,2,3,4,5-Phosphatetraborolan, 7.10, während die cyclisierende Phosphanabspaltung nicht gelang.

Gleichung 7.12 und 7.13:



7.2.4 Diskussion der NMR-Spektren

Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren der Tetraboran-Derivate 7.8-7.10 weisen keine Besonderheiten auf (vergleiche auch Kapitel 2). Während bei den acyclischen Tetraboran(6)-Verbindungen 7.8 und 7.9 die Me_2N -Gruppen in den ^1H -Spektren, wegen der cis- und trans-Kopplungen zum Phosphor nur als Multipletts erscheinen, ist bei 7.10 die Zuordnung der Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum eindeutig vorzunehmen.

Abbildung 7.5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 7.10 mit der Zuordnung der Signale in ppm

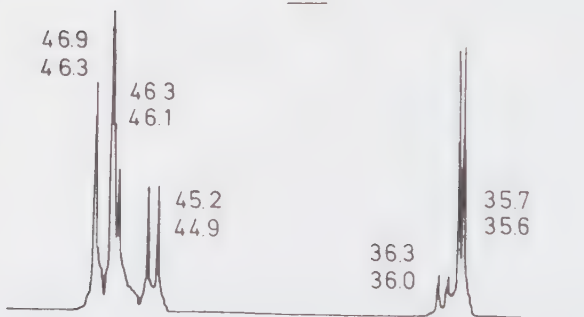
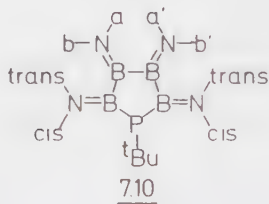
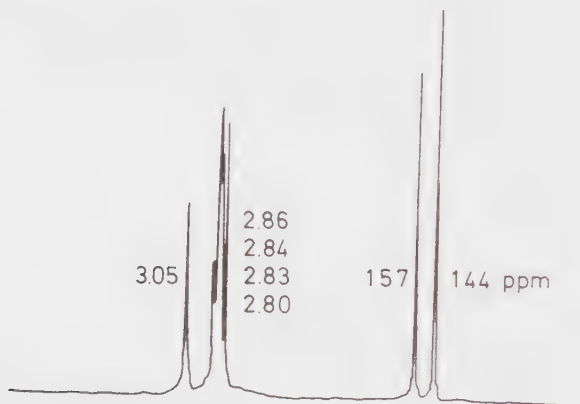


Tabelle 7.4: ^{11}B -, ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 7.8-7.10 (in ppm, LM C_6D_6 , Kopplungen in Klammern in Hz)

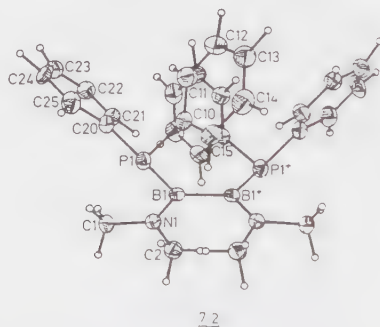
Nr	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>7.8</u>	54.1	-64.0 D (217)	46.1, 46.0, 42.4	2.90-2.59 M, NMe_2
	41.5		40.1	1.32 D (11.2), CMe_3
			43.2 D trans ^{a)}	
			34.7 D (10), CMe_3	
			29.3 D (6), CMe_3	
<u>7.9</u>	54.1	-64.5 D (215)	46.9, 46.7, 46.4	3.02-2.60 M, NMe_2
			46.0	1.30 D (11.7), CMe_3
			43.3 D trans ^{a)}	
			34.7 D (10), CMe_3	
			29.3 D (7), CMe_3	
<u>7.10</u>	59.2	-34.5	46.9, 46.3	3.05, 2.84, 2.80
	54.5		46.2 D (8), cis	2.85 D (2.9); trans
			45.0 D (15), trans	1.50 D (11.2), CMe_3
			36.2 D (16) CMe_3	
			35.7 D (8) CMe_3	

a) Das Dublett der cis- NMe_2 -Signale liegt unter den breiten Signalen bei 46 ppm.

7.3 Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen von 7.2, 7.11^{7.4)} und 7.10, bestätigen, die auf der Basis von NMR- und MS-Spektren postulierten Strukturen. Da sie Vertreter neuer Substanzklassen repräsentieren, war es zudem von Interesse festzustellen, welche Konformationen sie im kristallinen Zustand einnehmen.

Abbildung 7.6: a) ORTEP-Plot von 7.2 mit der BB-Bindungsachse auf der Papierebene.



b) Molekülplot von 7.2 in einer Newman-Projektion in Richtung der BB-Bindungsachse.

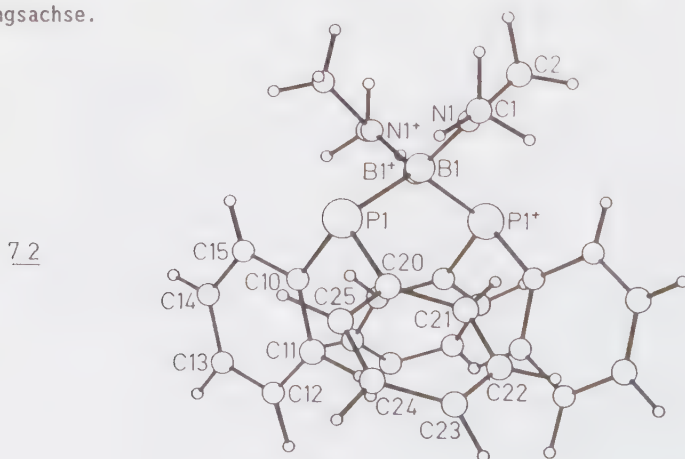


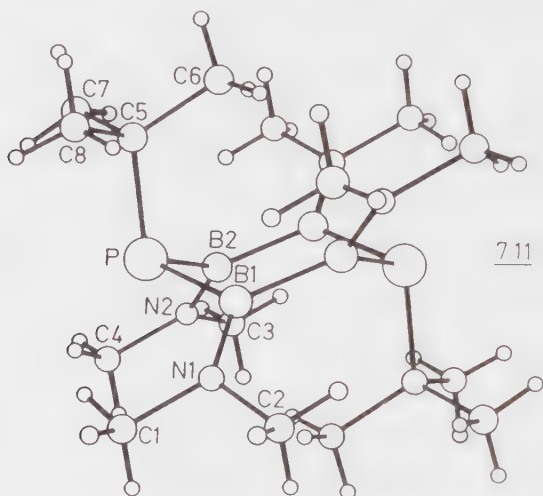
Tabelle 7.5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 7.2, Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P1-B1	195.6(4)	B1-P1-C10	107.2(2)
P2-B2	195.2(4)	B1-P1-C20	109.2(2)
P1-C10	183.9(3)	C10-P1-C20	102.1(2)
P1-C20	183.2(3)	B2-P2-C30	109.6(2)
P2-C30	183.4(3)	B2-P2-C40	106.4(2)
P2-C40	184.2(3)	C30-P2-C40	101.5(1)
B1-N1	139.4(5)	P1-B1-N1	117.5(3)
B1-B1a	169.3(8)	N1-B1-B1a	122.2(3)
B2-N2	139.9(4)	P2-B2-N2	117.8(2)
B2-B2a	169.7(7)	P2-B2-B2a	119.3(3)
		N2-B2-B2a	122.3(3)

Tabelle 7.6: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 7.11, Standardabweichungen in Klammern^{7.4)}

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P-B1	199.0(5)	B1-P-B2	98.1(3)
P-B2	196.0(9)	B1-P-C5	105.6(3)
P-C5	191.6(9)	B2-P-C5	106.0(4)
B1-N1	139.1(9)	P-B1-N1	116.5(5)
B1-B2a	169.3(11)	P-B1-B2a	118.5(4)
B2-N2	141.0(9)	N1-B1-B2a	124.5(5)
		P-B2-N2	117.3(6)
		P-B2-B1a	119.6(5)
		N2-B2-B1a	122.7(7)

Abbildung 7.7: a) Molekülplot von 7.11



b) 7.11 nach MNDO-Rechnung von P. Kölle mit NH_2 -Gruppen am Bor und Wasserstoffatomen am Phosphor.

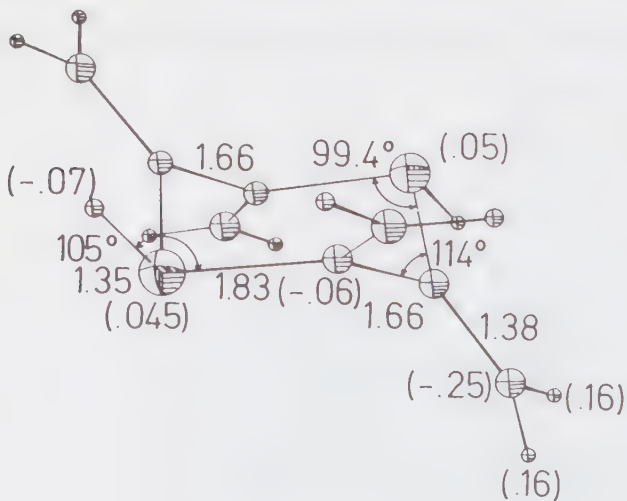
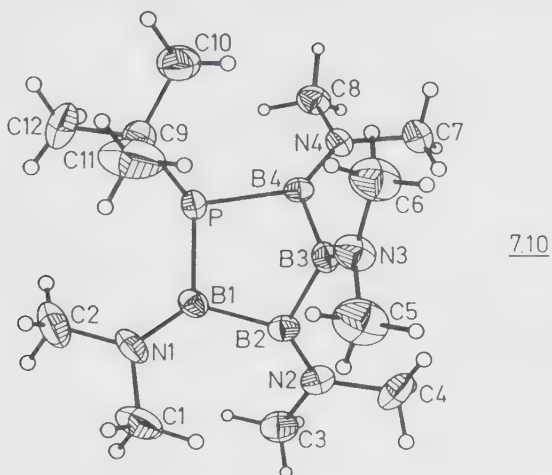
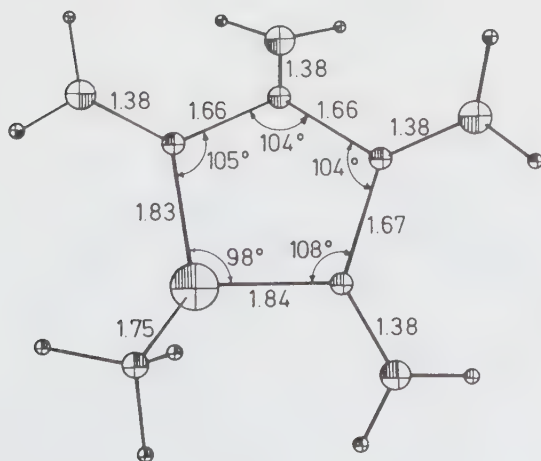


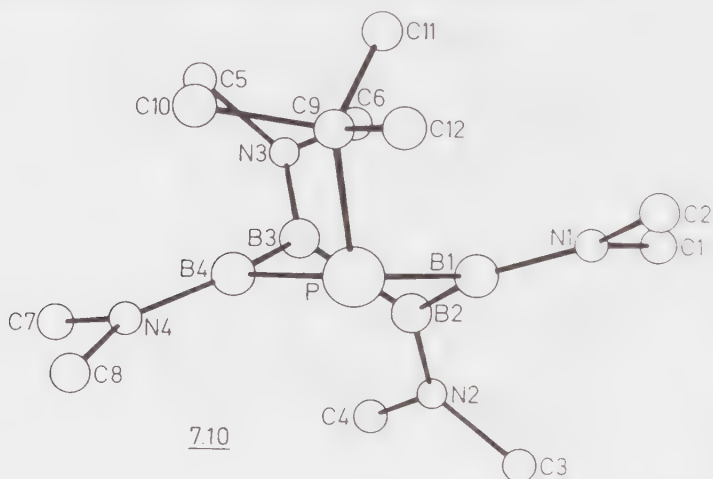
Abbildung 7.8: a) ORTEP-Plot von 7.10 als Aufsicht auf den Fünfring.



b) als Vergleich die MNDO-Berechnung von P. Kölle mit NH_2 -Gruppen an den Boratomen und einer Methylgruppe am Phosphoratom.



c) Molekülplot von 7.10 (der Übersicht halber ohne Wasserstoffatome); die B4PB1-Ebene steht senkrecht zur Papierebene.



d) als Vergleich eine Zeichnung auf der Basis von MNDO-Rechnungen.



Tabelle 7.7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 7.10, Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen:		Bindungswinkel:	
P-C9	190.7(3)	C9-P-B1	115.0(1)
P-B1	195.8(3)	C9-P-B4	105.4(1)
P-B4	197.8(3)	B1-P-B4	93.7(1)
B1-B2	170.8(5)	P-B1-N1	127.7(3)
B2-B3	170.0(4)	P-B1-B2	105.1(2)
B3-B4	167.8(4)	N1-B1-B2	127.2(3)
B1-N1	140.1(3)	B1-B2-N2	128.8(2)
B2-N2	138.6(4)	B1-B2-B3	101.6(2)
B3-N3	139.7(4)	N2-B2-B3	128.0(3)
B4-N4	140.0(3)	B2-B3-N3	127.4(2)
		B2-B3-B4	101.4(2)
		N3-B3-B4	128.1(2)
		P-B4-B3	106.0(2)
		P-B4-N4	122.4(2)
		B3-B4-N4	130.4(3)

Für die Diskussion der Röntgenstrukturen wurden zusätzlich Daten der Verbindungen 7.7^{7.16b)} und 7.12^{7.14c)} sowie zum Vergleich 7.2, 7.11 und 7.10 in Tabelle 7.8 zusammengefaßt.

Tabelle 7.8: Ausgewählte Abstände der Verbindungen 7.2, 7.11, 7.10, 7.7 und 7.12 in pm.

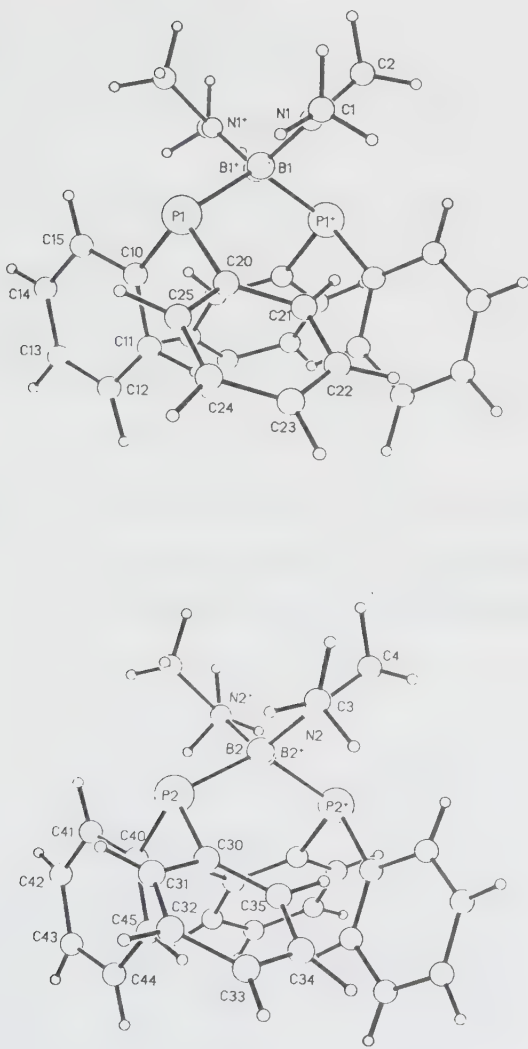
Abstände	<u>7.2</u>	<u>7.11</u>	<u>7.10</u>	<u>7.7</u>	<u>7.12</u>
B-P	195.6	199.0	195.8	191.6	189.2
	195.2	196.0	197.8	193.3	189.3
B-B	169.3	169.3	170.8		
	169.7		170.0		
			167.8		
B-N	139.4	139.1	140.1	143.1	138.2
	139.9	141.0	138.6		
			139.7		
			140.0		
P-C ^{a)}	184	191.6	190.7	191.4	189.5

a) gemittelte Abstände

7.2 besitzt kristallographisch C₂-Symmetrie.

Es finden sich zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die sich durch verschiedene PBP-Winkel unterscheiden, wie in Abbildung 7.9 gezeigt. So ist der PBP-Winkel in Molekül 1 101.1° und in Molekül 2 106.1°.

Abbildung 7.9: Darstellung der zwei unterschiedlichen Moleküle von 7.2.

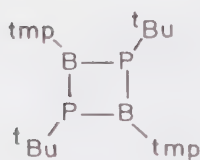


Der Ring von 7.11 hat Sesselkonfiguration mit transständigen tert.-Butylgruppen an beiden Phosphoratomen. 7.11 besitzt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum.

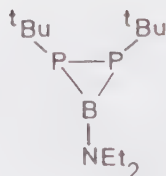
Der Tetraboran(6)-Heterocyclus 7.10 liegt in einer twist-Konfiguration vor, wie Abbildung 7.8 zeigt. Die beiden Boratome B2 und B3 sind aus der B4PB1-Ebene herausgedreht.

Die BB-Abstände liegen für 7.2, 7.10 und 7.11 alle etwa bei 169 pm, eine für BB-Bindungen normale Bindungslänge. Gleiches gilt für die BN-Abstände, die 139-140 pm betragen. In den Heterocyclen 7.11 und 7.10 finden sich für die BP-Abstände die durchschnittlichen Bindungslängen bei 197.5 und 196.8 pm und die der Diboran-(4)-Verbindung 7.2 bei 195.4 pm.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass trotz verschiedener Konformation und Konstitution der Verbindungen 7.2, 7.10 und 7.11 für alle Bindungslängen nahezu identische Werte gefunden wurden.



7.7



7.12

7.4 Literatur zu Kapitel 7

- 7.1) a) H. Nöth und S.N. Sze, Z Naturforsch. 33B, 1313 (1987).
b) S.N. Sze, Dissertation, Universität München, 1974.
- 7.2) P.M. Treichel, W.M. Douglas und W.K. Dean, Inorg. Chem. 11, 1615 (1972).
- 7.3) a) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 22, Borverbindungen Teil 4, 276 (1975).
b) H. Nöth und W. Schrägle, Angew. Chem. 74, 587 (1962).
c) H. Nöth und W. Schrägle, Chem. Ber. 97, 2374 (1964).
- 7.4) P. Kölle, Dissertation, Universität München, 1987.
- 7.5) G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 61 (1977).
- 7.6) H.G. Fick, Dissertation, Universität München, 1978.
- 7.7) R.J. Angelici, Organometal. Chem. Rev. 3, 173 (1968).
- 7.8) a) R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, J. Am. Chem. Soc. 85, 2215 (1963).
b) R.J. Angelici, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2627 (1966).
- 7.9) a) M.L. Schneider, N.J. Couille und I.S. Butler, Chem. Commun. 1972, 799.
b) C.A. Bear und J. Trotter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 673.
- 7.10) J.F. Nixon und A. Pidcock, Ann. Rep. NMR Spectroscopy 2, 345 (1969).
- 7.11) a) P.E. Garrou, Chem. Rev. 81, 229 (1981).
b) D.A. Edwards und J. Marshalsea, J. Organomet. Chem. 96, C50 (1975).

- 7.12) M.R. Suliman und E.P. Schram, Inorg. Chem. 12, 923 (1973).
- 7.13) A.G. Osborne und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. 1962, 4715.
- 7.14) a) M. Baudler, R. Marx und J. Hahn, Z. Naturforsch. 33B, 355 (1978).
- b) M. Baudler und A. Marx, Z. Anorg. Allg. Chem. 474, 18 (1981).
- c) M. Fehler, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem. 474, 31 (1981).
- 7.15) M. Baudler und M. Hintze, Z. Anorg. Allg. Chem. 522, 184 (1985).
- 7.16) a) G.E. Coates und J.G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1961, 5053.
- b) P. Kölle, H. Nöth und R.T. Paine, Chem. Ber. 119, 2681 (1986).
- c) A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Pakulski und J.M. Power, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1986, 889.
- d) A.M. Arif, J.E. Baggs, A.H. Cowley, J.G. Lee, M. Pakulski und J.M. Power, J. Am. Chem. Soc. 108, 6083 (1986).
- 7.17) G. Fritz, Comments Inorg. Chem. 1, 329 (1982).

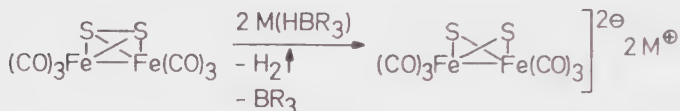
8 DAS $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -DIANION - EIN CLUSTERBAUSTEIN IN DER PHOSPHOR- UND BORCHEMIE

8.1 Einleitung

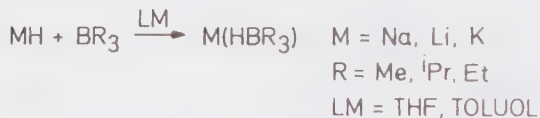
Brendel^{8.1)} beschrieb 1956 in seiner Dissertation erstmals das Molekül $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, das zwei Jahre später von Hieber und Gruber^{8.2)} publiziert wurde. Für 8.0 nahmen die Autoren die Struktur eines Fe_2S_2 -Tetraeders an, die von Wei und Dahl^{8.3)} durch Röntgenbeugung bestätigt werden konnte. Der Arbeitsgruppe Seyferth^{8.4)} gelang die Reduktion der μ -Disulfid-Gruppe zu dem synthetisch wertvollen Cluster-Baustein $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$. Mit Alkalimetallen^{8.5)}, LiAlH_4 ^{8.6)} und Alkalimetallhydriden^{8.4)} erhält man schlechtere Ausbeuten an $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ als mit dem "Superhydrid", $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ in THF, das Gladysz^{8.7)} für die Reduktion von elementarem Schwefel eingesetzt hatte. Durch Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit Elementhalogenverbindungen und halogenierten Kohlenwasserstoffen erhielten Seyferth et al.^{8.4)} eine Vielfalt neuer Verbindungen mit dem Dianion als Clusterbaustein.

8.2 Darstellung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit verschiedenen Alkalimetallhydridotrialkylboratlösungen

Nach Seyferth et al.^{8.4)} entsteht das Dianion gemäß folgender Gleichung:



In Lösung liegt ein stark basisches Anion neben der Lewis-Säure BR_3 vor. Dies könnte zu einer Säure-Base-Wechselwirkung führen. Daher sollte durch Einsatz verschiedener Alkalimetall-hydridoborat-Lösungen^{8.8)}, dargestellt nach folgender Gleichung,



^{11}B -NMR-spektroskopisch geklärt werden, ob das bei der Reduktion freigesetzte Trialkylboran zur Stabilisierung des Dianions in Lösung beiträgt, d.h. ob Lewis-Säure-Base-Komplexe des Typs $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{BR}_3)_2^{2-}$ auftreten.

Da bei den Folgeumsetzungen der "Eintopfreaktionen", das Dianion mit Borhalogen-Verbindungen zu μ -(Borandithiolato)bis(tricarbo-nyleisen)-Verbindungen umgesetzt wird, war es ratsam, inerte LM wie Benzol oder Toluol zu verwenden. In diesen LMn fällt $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{M}_2$ bei RT als brauner, voluminöser Niederschlag an. Die ^{11}B -NMR-Spektren der überstehenden Lösung zeigen in allen Fällen freies Trialkylboran, für $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$, mit chemischen Verschiebungen von 84-86 ppm⁸⁻⁹⁾. Arbeitet man dagegen im LM-Gemisch von THF/Benzol (1:1) so bleibt das Dianion in Lösung und das Trialkylboran koordiniert an die sulfidischen Schwefelatome. So zeigen die ^{11}B -NMR-Spektren von freiem BET_3 in Benzol/THF eine chemische Verschiebung von 85.1 ppm und an das $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Dianion koordiniertes BET_3 [Reduktionsmittel $\text{Na}(\text{HBET}_3)$] einen Wert von 71.6 ppm. Für BMe_3 ergeben die ^{11}B -NMR-Spektren unter gleichen Bedingungen [Reduktionsmittel $\text{Li}(\text{HBMe}_3)$] die Werte von 67.4 und 46.2 ppm. Erwartungsgemäß wird BMe_3 vom Anion fester gebunden als das sperrigere BET_3 .

8.2.1 Zusammenfassung

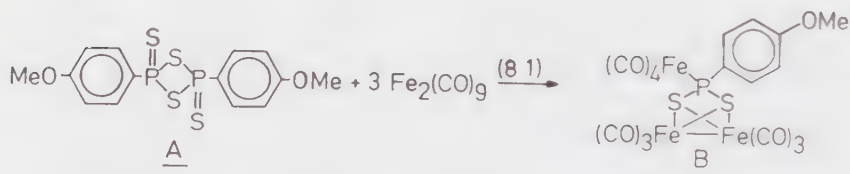
Die Umsetzungen von 8.0 mit $\text{M}(\text{HBR}_3)$ in Benzol oder Toluol liefern $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{M}_2$ -Verbindungen, die für Folgeumsetzungen besser geeignet sind als in THF gewonnene Produkte, da bei den Reaktionen mit Borhalogeniden keine schwierig abzutrennenden Etherspaltungsprodukte entstehen können. Man erhält jedoch, wegen der heterogenen Reaktionsbedingungen und der geringeren Stabilität der BR_3 -freien Dianionen, deutlich schlechtere Ausbeuten.

8.3 μ -(Phosphandithiolato)bis(tricarbonylisen)-Verbindungen

8.3.1 Einleitung

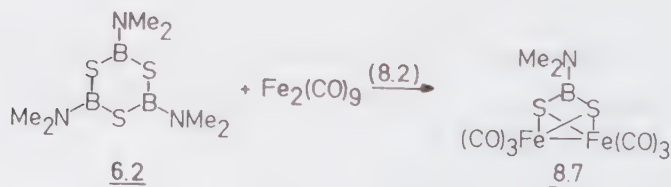
Bei der Umsetzung von Dieisenenneacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Lawesons Reagenz, A erhielten Kruger et al.^{8,10)} neben anderen Produkten in 10-proz. Ausbeute B mit einem vierfach koordinierten Phosphoratom.

Gleichung 8.1:



Das Reaktionsprinzip der Umsetzung von schwefelhaltigen Verbindungen mit Fe-Carbonylen zum Aufbau des $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Gerüsts ist gut bekannt^{8,11)}. So konnte z.B. Schuchardt^{8,12)} mit dem 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5,2,4,6-trithiatriboran den ersten Vertreter der μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonylisen)-Verbindungen, 8.7 in 12-proz. Ausbeute darstellen.

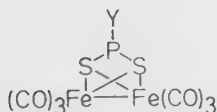
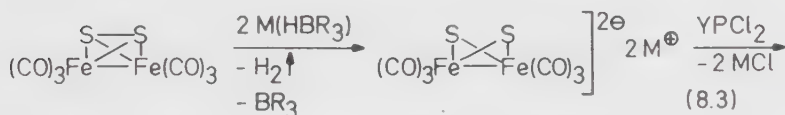
Gleichung 8.2:



8.3.2 Darstellung von Fe-S-P-Clustern

Da B und 8.7 nur als Nebenprodukte in geringen Ausbeuten anfielen, bot sich der in der Borchemie^{8.13)} bewährte Syntheseweg der Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit Dihalogenboran-Verbindungen nach Gleichung 8.3 an.

Gleichung 8.3:



Y	NR
NiPr ₂	<u>8.1</u>
tmp	<u>8.2</u>
Ph	<u>8.3</u>
^t Bu	<u>8.4</u>

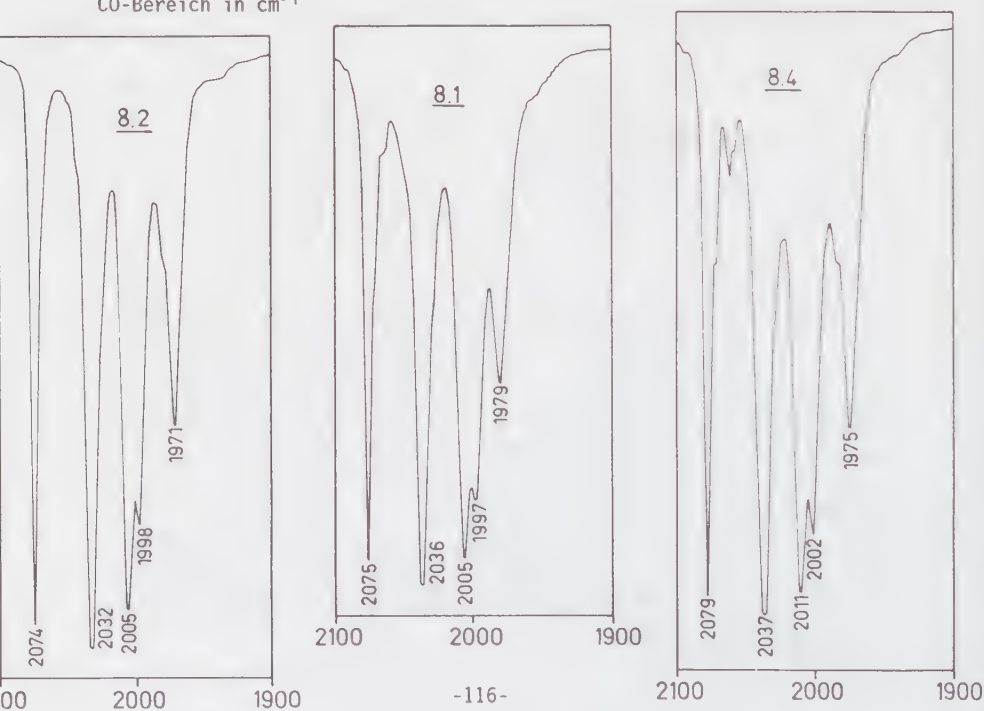
Die beiden Schwefel-Atome im Anion $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ kann man, wie eingangs erwähnt, durch BX_- , CX_2- , SiX_2- , GeX_2- oder NiX_2 -Reste unter Ausbildung von $(\text{CO})_3\text{FeS}(\text{EX}_n)\text{SFe}(\text{CO})_3$ -Struktureinheiten verknüpfen^{8.4, 8.13)}. Analog dazu müßte sich auch eine XP-Gruppierung einführen lassen. In der Tat erhält man die μ -(Phosphandithiolato)bis(tricarbonylisen)-Verbindungen 8.1-8.4 in guten Ausbeuten (46-75%) die, im Gegensatz zu B, über ein dreifachkoordiniertes Phosphoratom verfügen.

8.3.3 Diskussion der spektroskopischen Daten

Massenspektren konnten wegen der Abscheidung von metallischem Eisen auf der Kathode nicht registriert werden. Alle übrigen Daten legen jedoch nahe, dass die neuen Verbindungen monomer als Molekülverbindungen vorliegen. Dafür sprechen unter anderem ihre IR-Spektren.

So zeigt Abbildung 8.1 die nahezu identischen Muster im CO-Bereich von 8.1-8.3. Da fünf IR-aktive CO-Valenzschwingungen der endständigen Carbonylgruppen zu beobachten sind, kann auf lokale Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} für den $(CO)_6Fe_2S_2$ -Teil der Verbindungen 8.1-8.4 geschlossen werden.

Abbildung 8.1: IR-Spektren von 8.1-8.3 in CCl_4 mit gedehntem ν -CO-Bereich in cm^{-1}



In Tabelle 8.1 finden sich die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 8.1-8.4 und in Tabelle 8.2 die der eingesetzten Dichlorphosphate.

Tabelle 8.1: ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 8.1-8.4 (in ppm, LM C_6D_6)

Nr.	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>8.1</u>	84.5	207.7 $\underline{\text{C}}\text{O}$	4.20 S, $\underline{\text{CH}}\text{Me}_2^{\text{a)}$
		49.6 D, $\underline{\text{CH}}\text{Me}_2^{\text{b)}$	0.98 D, $\underline{\text{CH}}\text{Me}_2^{\text{c)}$
		23.8 D, $\underline{\text{CH}}\text{Me}_2^{\text{d)}$	
<u>8.2</u>	81.0	210.8 $\underline{\text{C}}\text{O}$	1.46, 1.10 $\underline{\text{H}}\text{6,7}$ breit
		59.9 $\underline{\text{C}}\text{1,5}$	1.31 $\underline{\text{H}}\text{2,3,4}$
		40.1 $\underline{\text{C}}\text{2,4}^{\text{e)}$	
		33.1, 31.5 $\underline{\text{C}}\text{6,7}$	
		16.3 $\underline{\text{C}}\text{3}$	
<u>8.3</u>	122.8	210.3 $\underline{\text{C}}\text{O}$	0.71 $\underline{\text{C}}\text{Me}_3^{\text{f)}$
		46.9 $\underline{\text{C}}\text{Me}_3^{\text{g)}$	
		24.2 $\underline{\text{C}}\text{Me}_3^{\text{h)}$	
<u>8.4</u>	78.6	208.3 $\underline{\text{C}}\text{O}$	8.00, 7.34 M, $\underline{\text{CH}}$ breit
		132.2, 129.0	
		125.9 $\underline{\text{CH}}$, breit	

a) $^3\text{J}(\text{PH}) = 0.4$ Hz, b) $^2\text{J}(\text{PC}) = 8$ Hz, c) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.6$ Hz, d) $^3\text{J}(\text{PC}) = 8$ Hz, e) $^3\text{J}(\text{PC}) = 3$ Hz, f) $^3\text{J}(\text{PH}) = 22.5$ Hz, g) $^1\text{J}(\text{PC}) = 11$ Hz, h) $^2\text{J}(\text{PC}) = 7$ Hz

Tabelle 8.2: ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren der Edukte $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$, tmpPCl_2 , $^t\text{BuPCl}_2$ und PhPCl_2 (in ppm, LM: 1= C_6D_6 , 2= Pentan, 3= CDCl_3)

Verbindung	LM	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
$^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2^{8-14)}$	3	167		3.94 S 1.27 D ^{a)}
$\text{tmpPCl}_2^{8-15)}$	1	163.5	61.5 D, <u>C</u> 1,5 ^{b)} 41.0 <u>C</u> 2,4 31.8 D, <u>C</u> 6,7 ^{c)} 16.3 <u>C</u> 3	1.41 D, <u>H</u> 6,7 ^{d)} 1.26 <u>H</u> 2,3,4
$^t\text{BuPCl}_2^{8-16)}$	2	198.4		
PhPCl_2	2	161		

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7 \text{ Hz}$, b) $^3\text{J}(\text{PC}) = 15 \text{ Hz}$, c) $^2\text{J}(\text{PC}) = 18 \text{ Hz}$, d) $^4\text{J}(\text{PH}) = 2.2 \text{ Hz}$

8.3.4 Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen

$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PN}^i\text{Pr}_2$	<u>8.1</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Pttmp}$	<u>8.2</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{P}^t\text{Bu}$	<u>8.3</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PPh}$	<u>8.4</u>

Die Substitution der beiden Chloratome der Ausgangsverbindungen durch die Schwefelatome der Clustereinheit $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ bewirkt in den ^{31}P -Spektren eine Verschiebung von etwa 80 ppm zu tieferen Frequenzen. Ein Vergleich der NMR-Daten von tmpPCl_2 und 8.2 (Tabellen 8.1 und 8.2) zeigt die bemerkenswerten, spektroskopischen Unterschiede von Edukt und Produkt.

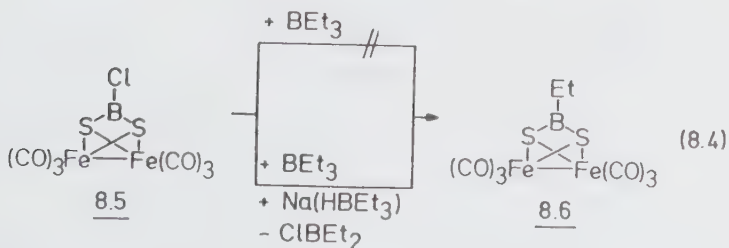
Alle NMR-Daten stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang.

8.4 μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen^{8.13)}

Dieser Abschnitt beschreibt Ergebnisse zur Chemie von μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen in Fortführung des Themas der Diplomarbeit^{8.13)}.

Der Versuch, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BHal}$ -Verbindungen aus $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ und BHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$) zu erhalten, führt dann zu dem ethylsubstituierten Cluster $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BEt}$, 8.6, wenn das Dianion aus $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, und $\text{M}(\text{HBET}_3)$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$) dargestellt wird. 8.6 entsteht dabei in einem hydridkatalysierten Ligandenaustausch. Dies belegt die Umsetzung nach Gleichung 8.4 experimentell.

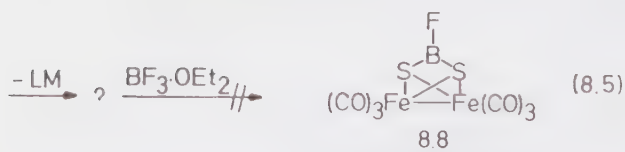
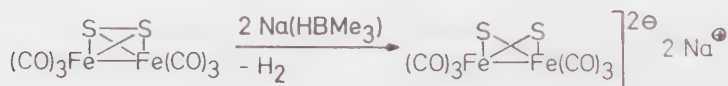
Gleichung 8.4:



Zunächst entsteht die Halogenverbindung 8.5, die mit BEt_3 unter Hydridkatalyse in einem Cl/Et -Austausch zu 8.6 abreagiert. Der Ligandenaustausch wird durch Spuren des Reduktionsmittels $\text{M}(\text{HBEt}_3)$, das zur Darstellung des $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ verwendet und in einer "Eintopfreaktion" weiter zu den entsprechenden Boran-Cluster-Verbindungen umgesetzt wird, bewerkstelligt.

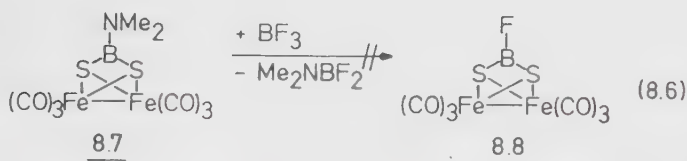
Da das Fluor-Derivat 8.8 wegen eines raschen F/Et -Austausches bislang nicht synthetisiert werden konnte, wurde versucht, das bei der Reduktion von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ entstandene, leichtflüchtige BEt_3 mit dem LM im Vakuum in eine Kühlfalle zu kondensieren, um so einen Fluor/Ethyl-Austausch zu vermeiden. Das Dianion scheint LM-frei nicht beständig zu sein, da die Folgeumsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ kein 8.8 ergibt.

Gleichung 8.5:



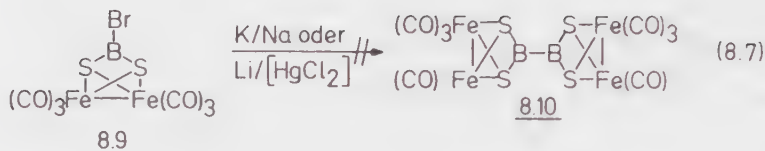
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 8.8, besteht in der Umsetzung des leicht zugänglichen Dimethylamino-Derivats 8.7 mit Bortrifluorid, denn aus 8.7 und BHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) konnten die B-Halogen-Cluster 8.5 und 8.9 problemlos erhalten werden^{8,13}). Im Gegensatz dazu erfolgt kein $\text{Me}_2\text{N}/\text{F}$ -Austausch von 8.7 mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Auch der Einsatz von gasförmigem BF_3 , das erheblich acider ist als das vierfach koordinierte $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, führt nicht zu 8.8. Die Basizität der Me_2N -Gruppe von 8.7 ist in beiden Fällen für einen F/NMe_2 -Austausch zu gering.

Gleichung 8.6:



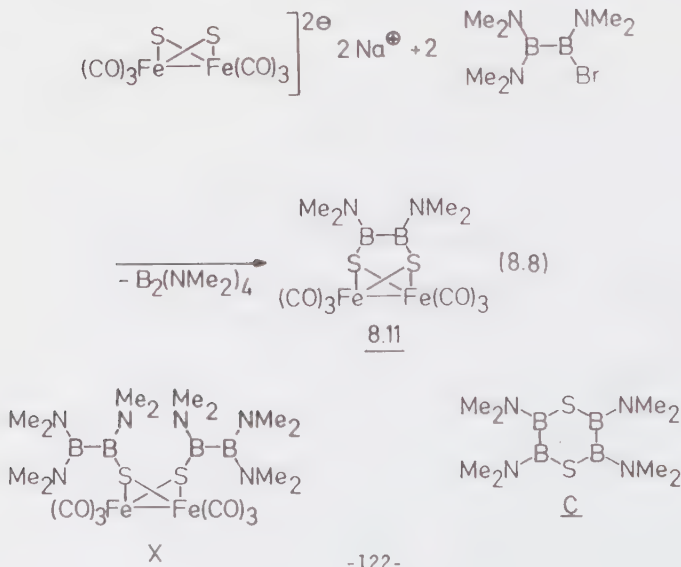
Die reduktive Enthalogenerung des B-Brom-Derivats 8.9 mit K/Na-Legierung oder Li-Pulver in Gegenwart einer katalytischen Menge HgCl_2 zu der Diboran(4)-Verbindung 8.10 mißlang. Die Lösung entfärbt sich und ein schwarzer, magnetisierbarer Niederschlag, wahrscheinlich Fe und FeS , fällt aus. Der Verlust der roten Farbe deutet auf einen Abbau der Clustereinheit durch Entschwefelung mit den Alkalimetallen hin.

Gleichung 8.7:



Setzt man $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit zwei Äquivalenten $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ um, so isoliert man die Disproportionierungsprodukte $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und das Dimethylamino-Derivat 8.7^{8,13}. Somit ist der acyclische Bis(dimethylaminoboran)-Cluster, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]_2$ bei RT instabil. Ähnliche Verhältnisse finden sich für die Umsetzung mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{Br}$ mit $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$, d.h. stets weicht die Reaktion in Richtung des Clusteraufbaus aus.

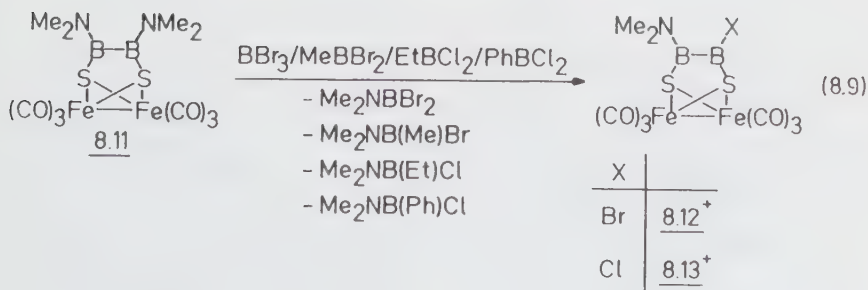
Gleichung 8.8:



Als Reaktionsprodukte erhält man $B_2(NMe_2)_4$, 1.1, und die Diboran-(4)-Verbindung 8.11. $B_2(NMe_2)_3Br$ disproportioniert im Zuge der Reaktion. Die cyclische Struktur von 8.11 scheint energetisch günstiger als die acyclische Anordnung der Liganden an beiden Schwefelatomen von X. Bei der Umsetzung wurden ferner einige Kristalle von C isoliert^{8.17}). Dies deutet auf einen Abbau des Clusters im Zuge der Reaktion hin.

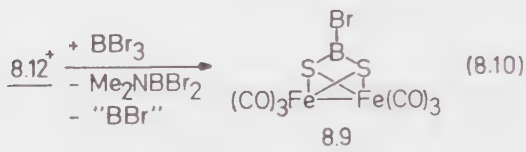
Untersuchungen von Substitutionsreaktionen an 8.11 mit elektrophilen Monoboran-Verbindungen waren der Grundstein für eine völlig neuartige nicht-klassische Clusterchemie. In Analogie zu der Halogenierung von 8.7 mit BBr_3 und BCl_3 beobachtete man bei den Umsetzungen von 8.11 mit BBr_3 , $MeBBr_2$, $EtBCl_2$ und $PhBCl_2$ den erwarteten Halogen/Dimethylaminogruppen-Austausch und damit formal Verbindungen der Summenformel $(CO)_6Fe_2S_2B_2(Hal)NMe_2$. Gleichung 8.9 veranschaulicht die zunächst angenommenen Molekülstrukturen der Produkte 8.12⁺ und 8.13⁺.

Gleichung 8.9:



Der Versuch, die zweite Dimethylaminogruppe der Diboran(4)-Verbindung 8.12^{*} mit BBr₃ durch Brom zu substituieren, führt unter formalen Verlust eines Borylens "BBr" zur bekannten Brom-Monoborane-Verbindung 8.9⁸⁻¹³.

Gleichung 8.10:



Alle in Kapitel 8.4 beschriebenen Verbindungen wurden kernresonanzspektroskopisch vermessen. Die NMR-Daten finden sich im experimentellen Teil der Arbeit im Anschluss an die jeweiligen Synthesevorschriften. Eine Diskussion folgt in Abschnitt 8.7.

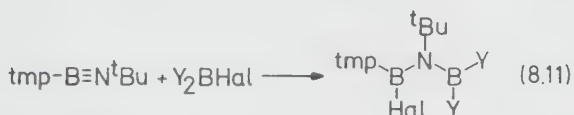
8.4.1 Liste der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen

(CO) ₆ Fe ₂ S ₂	<u>8.0</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ BEt	<u>8.6</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ BNMe ₂	<u>8.7</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ BF	<u>8.8</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ BBr	<u>8.9</u>
[(CO) ₆ Fe ₂ S ₂]B ₂	<u>8.10</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ B ₂ (NMe ₂) ₂	<u>8.11</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ B ₂ (NMe ₂)Br	<u>8.12</u>
(CO) ₆ Fe ₂ S ₂ B ₂ (NMe ₂)Cl	<u>8.13</u>

8.5 Umsetzung von μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)(tert.-butylimino)-boran

Die Haloborierung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ verläuft, wie in Kapitel 3 gezeigt, glatt zu den Produkten D.

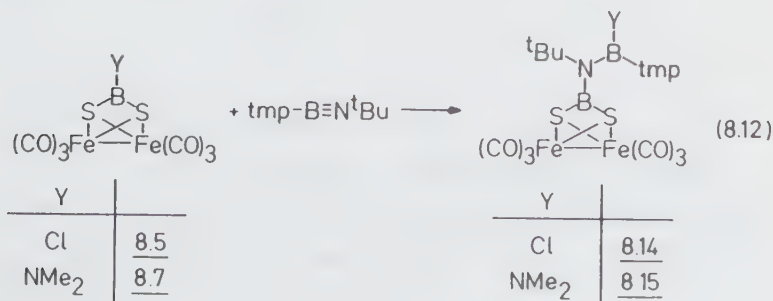
Gleichung 8.11:



Im Zuge der Untersuchungen zur Chemie der Fe-S-B-Cluster wurden auch 8.5 und 8.7 mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zur Reaktion gebracht, um festzustellen ob

- 1) eine Halo- bzw. Aminoborierung unter Erhalt der Clustereinheit stattfindet, oder
- 2) das nucleophil angreifende Iminoboran in die Bindungen des $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}$ -Grundkörpers inseriert, oder
- 3) die Substitution einer CO-Gruppe stattfindet.

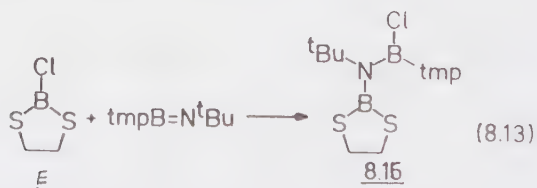
Gleichung 8.12:



Wie Gleichung 8.12 verdeutlicht, führen die Umsetzungen zu den Produkten 8.14 und 8.15. In beiden Fällen ist das Boratom das reaktive Zentrum der Cluster-Verbindungen. In der systematischen Untersuchung der Chemie der Iminoborane ist mit 8.15 die erste Aminoborierung beobachtet worden. Der Grund hierfür ist die gute Abschirmung der Boratome in den Fe-S-B-Cluster-Verbindungen, daher greift die sonst reaktive BS-Bindung nicht in das Reaktionsgeschehen ein. Sie kann mit der Übernahme negativer Ladung durch den Schwefel, wie dies im formalen Anion YBS_2^{2-} der Fall ist, erklärt werden. Wegen der guten elektronischen Absättigung ist es möglich, eine Dimethylaminogruppe von dem Cluster-Boratom mit Hilfe des Iminoborans abzulösen.

Um ein chemisches und NMR-spektroskopisches Vergleichssystem für 8.14 zu erhalten, bot sich die Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dithiabolan mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ an, die glatt zum Chloroborierungsprodukt 8.16 führt.

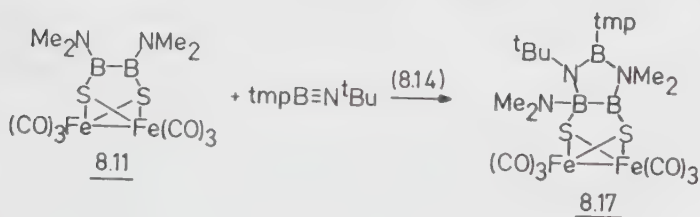
Gleichung 8.13:



Die Reaktion des röntgenstrukturanalytisch gesicherten Diboran-clusters 8.11 mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ führt nach Gleichung 8.14 zu dem NMR-spektroskopisch charakterisierten Produkt 8.17, d.h. es findet

keine Aminoborierung der BN-Dreifachbindung statt. Vielmehr bleibt die Reaktion auf der Stufe eines nucleophilen Angriffs des Iminoborans an einem der beiden Boratome der Diboraneinheit im Sinne eines [2+2]-Cycloaddukts stehen. Das resultierende zweifach koordinierte Boratom wird durch die Bildung eines intramolekularen Lewis-Säure-Base-Adduktes, unter Ausbildung eines Fünfringes, elektronisch stabilisiert.

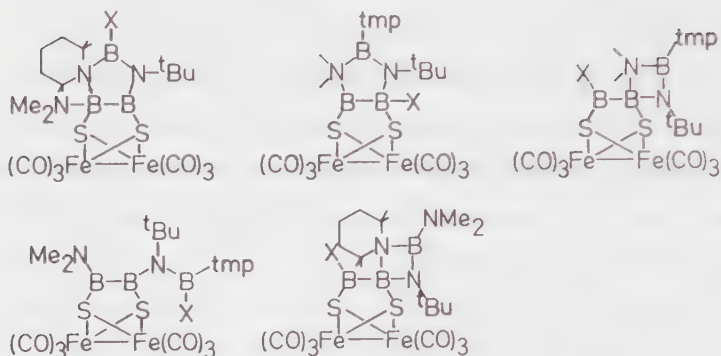
Gleichung 8.14:



Die Boratome von Diboran(4)-Derivaten sind acider als die von Monoboran-Verbindungen, d.h. die Dimethylaminoreste sind stärker an die Boratome gebunden.

Den 1:1-Reaktionsprodukten der Umsetzungen der monohalogenierten Diboran(4)-Cluster 8.12⁺ und 8.13⁺ mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ konnten NMR-spektroskopisch keine eindeutige Strukturen zugeordnet werden. Wie gezeigt, kann man unter der Annahme des Erhalts der Cluster-Struktur des Edukts verschiedene, plausible 1:1-Reaktionsprodukte formulieren. Nach ^{11}B -NMR-Daten liegen zwei Boratome der Koordinationszahl 3 und ein weiteres Boratom der Koordinationszahl 4 vor.

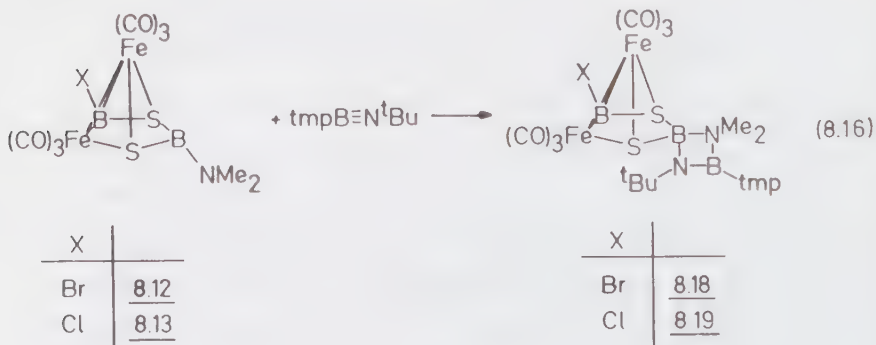
Strukturvorschläge für 8.18⁺ und 8.19⁺



Die Strukturvorschläge für 8.18⁺ und 8.19⁺ können mit den spektroskopischen Daten nicht in Einklang gebracht werden.

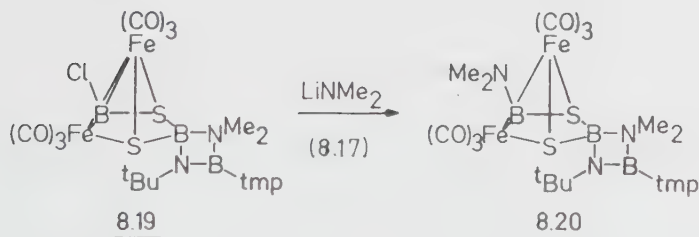
Erst eine Röntgenbeugungsanalyse von 8.19 brachte Klarheit über die mutmaßlichen Strukturen der eingesetzten Edukte 8.12 und 8.13, sowie über den Reaktionsverlauf und die Strukturen der resultierenden Produkte 8.18 und 8.19. Die Reaktionen von 8.12 und 8.13 mit tmpB=N^tBu sind somit nach Gleichung 8.16 zu formulieren.

Gleichung 8.16:



Da sowohl in 8.12 bzw. 8.13 als auch in 8.18 bzw. 8.19 das bei tiefem Feld liegende ^{11}B -NMR-Signal praktisch den gleichen Wert besitzen und diese der BHal-Einheit im Cluster zugeordnet wird, muß der Angriff des Iminoborans an der μ -Boranfunktion von 8.12 bzw. 8.13 erfolgen. In Analogie zu 8.17 entstehen die intramolekularen Lewis-Säure-Base-Addukte 8.18 und 8.19. Mit diesen Strukturen können die NMR-Spektren problemlos zugeordnet werden. Die BCl-Bindung von 8.19 ist reaktiv und ihr Bor-Atom nucleophil angreifbar. So führt die Reaktion von 8.19 mit LiNMe_2 zum Dime-thylamino-Derivat 8.20.

Gleichung 8.17:



Der Austausch des elektronegativen, elektronenziehenden Halogenatoms gegen die elektronenschiebende Aminogruppe hat Konsequenzen für die Geometrie des Produktes 8.20. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass dieses Boratom nicht nur durch eine BN- π -Bindung elektronisch abgesättigt wird, sondern dass dadurch gleichzeitig seine Bindung zur apicalen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gelöst wird.

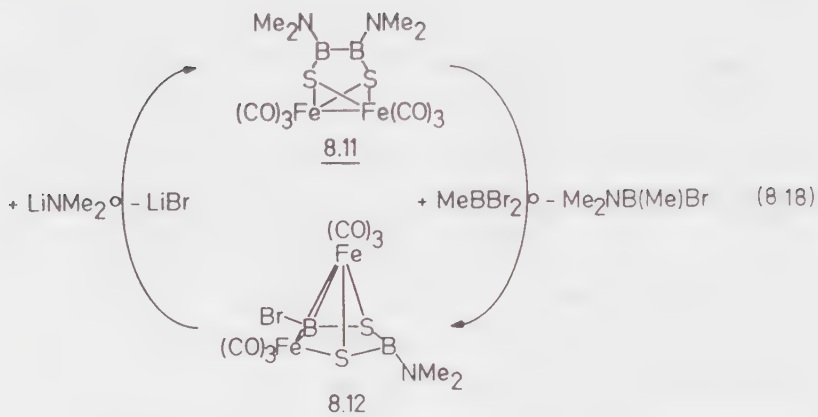
Liste der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen

$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu	<u>8.14</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2 + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu	<u>8.15</u>
$(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCl} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu	<u>8.16</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2 + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu	<u>8.17</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Br} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu	<u>8.18</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Cl} + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu	<u>8.19</u>
$(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{BNMe}_2)\text{BNMe}_2(\text{N}^t\text{Bu})\text{Btmp}$	<u>8.20</u>

8.6 Reversible, substituentenkontrollierte Umlagerung eines Fe-S-B-Clusters in eine klassische und in eine nicht-klassische Struktur

Mit LiNMe_2 kann das Chloratom von 8.19 nucleophil, unter Erhalt der nicht-klassischen Struktur, substituiert werden. Es ist das zweite Beispiel, neben der Umsetzung von B_4Cl_4 mit $\text{Li}^t\text{Bu}^8\cdot^{18}$, in der Chemie nicht-klassischer Polyeder-Verbindungen, bei denen bislang nur elektrophile oder radikalische Substitutionen durchgeführt werden konnten. Die Substitution der Halogenatome in 8.19 zu 8.20 gelingt nur deshalb, weil die beiden anderen Boratome elektronisch bzw. sterisch gut abgeschirmt sind und die tetrakoordinierte μ -Borato-Einheit eine Gerüstumlagerung verhindert. Da bei der Umsetzung von 8.11 mit Halogenboranen die nicht-klassischen Cluster 8.12 und 8.13 entstehen, war es von Interesse, 8.12 oder 8.13 mit LiNMe_2 umzusetzen und zu prüfen, ob sich ein Clusterisomeres zu 8.11 bildet oder dieser, unter Gerüstumlagerung, in 8.11 übergeht. Falls der zweite Fall einträte, wäre erstmals eine substituentengesteuerte Polyederumlagerung einer klassischen Struktur in eine nicht-klassische experimentell belegt. Das Experiment bestätigt die reversible Gerüstumwandlung.

Gleichung 8.18:



In der Literatur sind einige, entweder nicht erfolgreiche oder nur irreversible Umlagerungen klassischer in nicht-klassische Systeme beschrieben. Köster et. al.^{18,19)} beobachteten z.B. in jüngster Zeit eine thermische 2z/3z-Valenzisomerisierung des klassischen C_4B_6 -Adamantans in das nichtklassische C_4B_6 -nido-Carbaboran. Diese Umlagerung galt als erster experimenteller Beleg für die Konkurrenz von klassischen und nicht-klassischen Strukturen in kohlenstoffreichen Carbaboranen des Typs $\text{C}_4\text{B}_n\text{R}_{n+4}$ und für eine höhere thermodynamische Stabilität polyedrischer Carbaborane. Die theoretischen Grundlagen wurden bereits 1978 von W.N. Lipscomb^{8,20)} mit Hilfe von MO-Rechnungen gelegt. Die Rechnung sagt voraus, dass zwischen dem klassischen 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien und dem isomeren nicht-klassischen 2,3,4,5-Tetracarba-nido-hexaboran(6) nur eine geringe Energiedifferenz

gibt, die zugunsten der Polyederstruktur ausfällt^{8.21)}. Ersetzt man die borgebundenen Wasserstoffatome gegen Fluor-Atome, dann ist das Diboracyclohexadien-System etwas stabiler. Dieses Ergebnis steht mit der Isolierung von 1,4-Difluor-1,4-diboracyclohexadien in bester Übereinstimmung^{8.22)}, während Berger et al.^{8.23)} bei Versuchen, Alkyl-Derivate des 1,4-Diboracyclohexadiens darzustellen, nur Tetracarbahexaborane erhielt. Somit kann man die MO-Rechnungen als erste Hinweise für eine substituentengesteuerte reversible Umlagerung ansehen, obwohl in der Arbeit von P.L. Timms^{8.22)} auf diesen Aspekt nicht eingegangen wird.

8.7 Diskussion der spektroskopischen Daten

Tabelle 8.3: ^{11}B - ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 8.5, 8.7 und 8.11-8.13 (in ppm, LM C_6D_6 , Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz)

Nr	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$
<u>E</u>	61.7	38.6 $\underline{\text{CH}_2}$	2.84 $\underline{\text{CH}_2}$
<u>8.5</u>	36.8 (88)	206.8 $\underline{\text{CO}}$	
<u>8.7</u>	33.3 (129)	208.7 $\underline{\text{CO}}$ 36.2 NMe_2	2.08 NMe_2
<u>8.11</u>	42.3 (340)	209.1 $\underline{\text{CO}}$ 43.7, 40.0 NMe_2	2.59, 2.32 NMe_2
<u>8.13</u>	77.5 (274) 39.5 (345)	208.8 $\underline{\text{CO}}$ 40.1, 38.6 NMe_2	2.06, 1.94 NMe_2
<u>8.12</u>	72.5 (179) 38.7 (243)	208.6 $\underline{\text{CO}}$ 40.0, 38.7 NMe_2	2.09, 1.98 NMe_2

In Tabelle 8.3 finden sich zu Vergleichszwecken auch die Ausgangsverbindungen, 8.5, 8.7 und 8.11-8.13, der Iminoboran-Umsetzungen. Die Strukturen der Cluster sind an den Beispielen des tmp-Derivats 8.26 und des Diboran(4)-Derivats 8.11 röntgenstrukturanalytisch, als klassische Cluster, gesichert. Die Zuordnung der ^{11}B -NMR-Signale der Monohalogen-Verbindungen 8.12 und 8.13 bereitete, wie bereits erwähnt Schwierigkeiten. Die Substitution einer Aminogruppe gegen ein Halogen zum Strukturtyp F sollte keinen Abschirmungsverlust von 30-35 ppm zur Folge haben.

Abbildung 8.4:

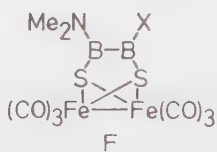


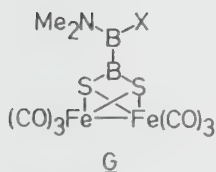
Tabelle 8.4 verdeutlicht den Abschirmungsverlust der Cluster sowie vergleichbaren Heterocyclen mit Mono -und Diboran(4)-Einheiten, die durch die Substitution der Me_2N -Gruppe gegen ein Halogenatom zu beobachten sind.

Tabelle 8.4:

VERBINDUNG/ $\delta^{11}\text{B}$		$\Delta^{11}\text{B}$
<u>8.5</u> 36.8	<u>8.7</u> 33.3	3.5
62.7	45.3	17.7
		24.1
87.8	43.7	

Eine ebenfalls denkbare Umlagerung der Diboran(4)-Einheit unter Ringkontraktion zum Strukturtyp G konnte anhand der ^{11}B -Daten von Vergleichs-Verbindungen (Tabelle 8.5) ausgeschlossen werden.

Tabelle 8.5:



VERBINDUNG	$\delta^{11}\text{B}$
	60.1 33.7
	56.7 38.7
	57.5 37.5

In 8.13 und 8.14 liegt keine Diboran(4)-Gruppierung mehr vor, denn die Halbhöhenbreiten des Tieffeldsignals reduzieren sich im Vergleich zu 8.11 auf die Hälfte.

Im Gegensatz zu den vergleichbaren Boranen und Carbaboranen deren ^{11}B -Signale im Hochfeldbereich des Spektrums zu finden sind, wird in diesen nicht-klassischen Verbindungen das halogensubstituierte Boratom trotz vierfacher Koordination um etwa 30 ppm bezogen auf 8.11 entschirmt. Seine Lage ist vergleichbar mit den ^{11}B -Werten für B_nX_n ^{8,24}), Clustern vom 2n-Elektronen-closo-Typ.

Die Me_2NB -Gruppierung in 8.12 und 8.13 zeigt praktisch, unabhängig vom Halogen, in den ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nahezu identische chemische Verschiebungen. Der Me_2N -Rest spaltet in zwei Signale auf, ein Hinweis auf eine starke $\text{BN}-\pi$ -Rückbindung und damit gehinderter Rotation um die BN -Bindungsachse.

Tabelle 8.6: ^{13}C -NMR-Daten von 8.14-8.20 (in ppm, LM C_6D_6)

Nr	CMe_3	C1,5	C1,5	C2,4	C2,4	C6,7	C6,7	CMe_3	C3	Rest
<u>8.16</u>	56.3	57.5		36.2		32.5	32.8	31.2	15.8	38.2 CH_2
<u>8.14</u>	56.7	58.0		37.4		33.4	32.2	31.0	14.8	
<u>8.15</u>	55.8	54.3		39.7		33.8		32.4	18.9	40.9 NMe_2
<u>8.17</u>	51.4	51.8	51.7	39.6		34.2	31.3	31.8	18.2	44.6, 43.6
						30.7				43.2, 42.6 NMe_2
										211.4, 210.5 CO
<u>8.19</u>	50.9	52.5	51.5	38.9	38.6	33.3	33.0	31.4	18.0	41.9, 40.8 NMe_2
						30.7	30.5			214.4, 212.0
										211.4, 208.5 CO
<u>8.18</u>	51.0	52.5	51.5	39.0	38.7	33.3	33.0	31.5	18.0	42.0, 41.0 NMe_2
						30.8	30.6			
<u>8.20</u>	52.6	51.4	51.0	39.0	39.8	33.4	30.7	31.6	18.0	44.4
						33.0				41.9, 40.5 NMe_2

Tabelle 8.7: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten von 8.14-8.20 (in ppm, LM C_6D_6 , Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz)

Nr	$\delta^{11}\text{B}$	H _{2,3,4}	CMe ₃	H _{6,7}	Rest
<u>8.16</u>	31.8 (210)	1.54	1.62	1.73	2.64 CH ₂
	48.3 (170)			1.50	
<u>8.14</u>	31.6		1.55	1.76	
	36.6			1.64	
<u>8.15</u>	37.3	1.30 M	1.42	1.25	2.38 NMe ₂
	29.5			1.19	
<u>8.17</u>	50.7 (638)	1.17	1.45	1.0 M	2.92, 2.49
	27.4 (466)				2.41, 2.05 NMe ₂
	6.8 (319)				
<u>8.19</u>	77.9 (315)	1.15 M	1.45	0.83	1.91, 1.78 NMe ₂
	28.6 (580)				
	12.2 (80)				
<u>8.18</u>	73.8 (300)	1.20 M	1.44	0.83	1.93, 1.76 NMe ₂
	27.8 (644)				
	12.8 (86)				
<u>8.20</u>	54.1 (350)		1.58	1.07	3.14, 2.81
	28.0 (392)				2.00, 1.85 NMe ₂
	11.2 (70)				

Die Verbindungen 8.14-8.16 können auch als Diborylamin-Derivate aufgefaßt werden, wie der spektroskopische Vergleich mit den Diborylaminen 3.1 und 3.2 aus Kapitel 3 zeigt. Die ^{11}B -NMR-Signale bei hohen Frequenzen sind den Cluster- bzw. dem Borolan-

Boratomen zuzuordnen. Den Nachweis, dass eine Halo- bzw. eine Aminoborierung stattgefunden hat, liefern zum einen die ^{11}B -NMR-Daten, zum anderen die ^{13}C -Verschiebungen der tmp-Reste. Die Boratome von 8.14 und 8.15 weisen mit 37 ppm etwa die gleiche ^{11}B -NMR-Verschiebung wie der B-tmp-Cluster 8.26 mit = 37.8 ppm auf. 8.16 ist um 2 ppm gegen das vergleichbare 2-Dimethylamino-1,3,2-dithiaborolan (46 ppm) entschirmt^{8,9}). Die tmp-Reste der chloresubstituierten Verbindungen 8.14 und 8.16 zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Entschirmung der C1,5-Atome und hochfeldverschobene C3-Atome, ein deutliches Indiz dafür, dass der tmp-Rest dem Boratom Elektronendichte zuführt. Das dimethylaminosubstituierte 8.15, ein gut abgeschirmtes Tris(amino)boran zeigt, folgerichtig die umgekehrten Effekte.

8.17 unterscheidet sich spektroskopisch aufgrund seiner klassischen Fünfringstruktur deutlich von den nicht-klassischen Verbindungen 8.18-8.20. Das vierfach koordinierte Boratom von 8.17 mit 7 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum gehört aufgrund der Halbhöhenbreite von 320 Hz zu der Diboran(4)-Gruppierung. In 8.18-8.20 sind die μ -Borato-Einheiten in allen Verbindungen isostrukturell. Sie können bei einer Halbhöhenbreite von etwa 80 Hz und einer Verschiebung von 12 ppm einem klassischen vierfachkoordiniertem Boratom zugeordnet werden. Eine ^{11}B -chemische Verschiebung von 12 ppm hat auch das anomale Dimerisierungsprodukt 8.21 für die gleiche Struktureinheit, einem formalen S_2BN_2 -Anion. Die ^{11}B -NMR-Signale für die tmp-substituierten Boratome der Cluster liegen um 28 ppm und damit im typischen Bereich für Tris(amino)borane (22-30 ppm). Die Substitution des Chloratoms von 8.19 gegen eine

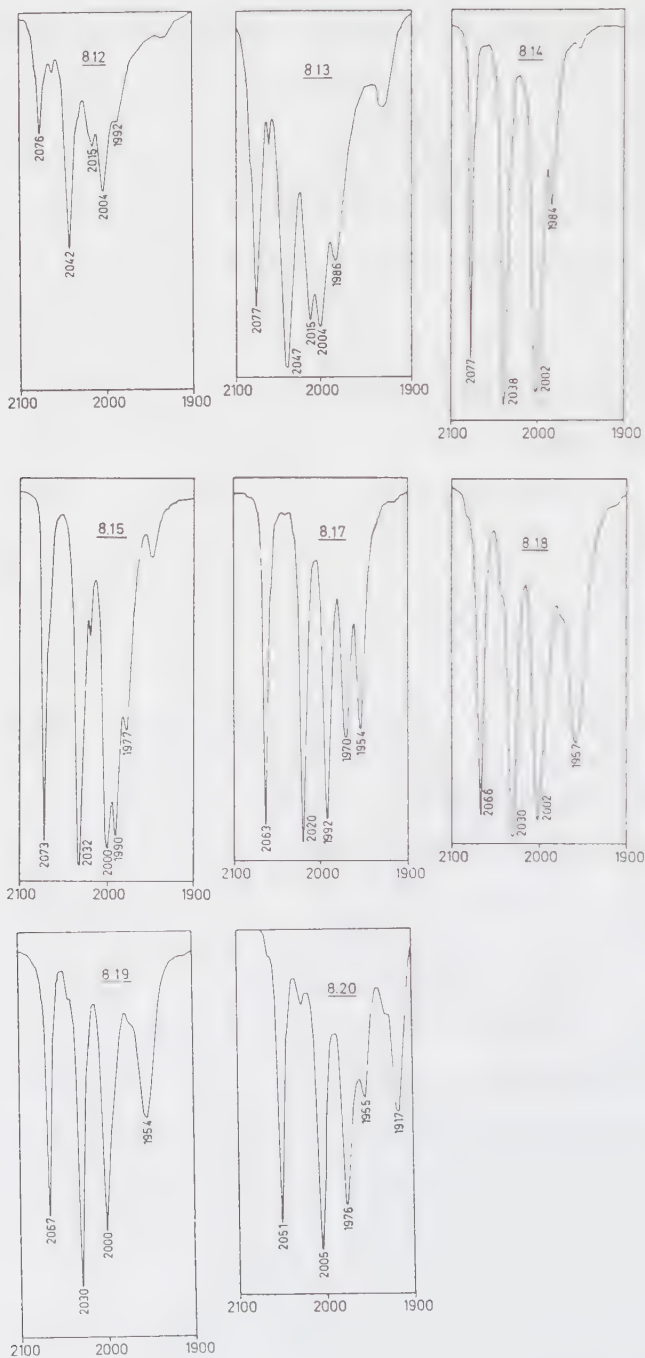
Me₂N-Gruppe bringt für das Boratom von 8.20 einen Abschirmungsgewinn von 24 ppm.

Die Fünfringstruktur von 8.17 kann durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eindeutig belegt werden. So spalten beide Me₂N-Reste, wie erwartet, in jeweils zwei Signale auf. Die Signale bei tiefem Feld gehören zur Me₂N-Gruppe im Fünfring und die bei hohem Feld befinden sich an dem vierfach koordinierten Boratom der Diboraneinheit. Das Vorliegen von mehreren CO-Signalen in den ¹³C-NMR-Spektren von 8.17-8.20 ist ein zusätzlicher Hinweis auf unsymmetrische Strukturen.

Tabelle 8.8: IR-spektroskopische Daten von 8.11-8.20, CO-Bereich gedehnt in CCl₄ in cm⁻¹

Nr	ν CO
<u>8.11</u>	2071 2043 2033 2006 2000 1989
<u>8.13</u>	2077 2047 2015 2004 1986
<u>8.12</u>	2076 2042 2015 2004 1986
<u>8.14</u>	2077 2038 2002 1984
<u>8.15</u>	2073 2032 2000 1990 1977
<u>8.17</u>	2063 2020 1992 1970 1954
<u>8.19</u>	2067 2030 2000 1954
<u>8.18</u>	2066 2030 2002 1957
<u>8.20</u>	2051 2005 1976 1955 1917

Abbildung 8.5: IR-Spektren von 8.11-8.20 in CCl_4 , CO-Bereich
gedehnt



8.8 Röntgenstrukturanalysen

Die IR- und NMR- spektroskopischen Daten der vorstehend beschriebenen μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen, insbesondere aber der Halogenierungsprodukte 8.12 und 8.13, erlaubten keine eindeutige Konfigurations- bzw. Konformationszuordnung. Daher mußten die Strukturen einiger typischer Vertreter durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt werden.

8.8.1 Struktur von 8.0^{8.3)}

Zum Vergleich dient die Stammverbindung $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, deren Röntgenstruktur von Wei und Dahl^{8.3)} bestimmt wurde.

Abbildung 8.6: μ -Disulfido-bis(eisentricarbonyl)

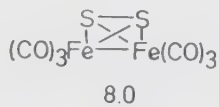


Tabelle 8.9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 8.0, Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Fe1-S1	222.3(4)	S1-Fe1-S2	53.5(1)
Fe1-S2	223.8(4)	S1-Fe2-S2	53.6(1)
Fe2-S1	222.3(3)	Fe1-S1-Fe2	70.1(1)
Fe2-S2	223.8(4)	Fe1-S2-Fe2	69.7(1)
S1-S2	200.7(5)		
Fe1-Fe2	255.2(2)		

8.8.2 Strukturen von 8.11, 8.26, 8.27 und 8.21

Die Darstellung des Tetramethylpiperidinoboran-Derivats 8.26, der Bis(dimethylamino)diboran(4)-Verbindung 8.11 und des Bis(diazaborolidin)-Derivats 8.21 ist in der Diplomarbeit W.Rattay^{8,13)} beschrieben. Durch die Röntgenstrukturanalyse von 8.26 sollte die Änderung der Geometrie der $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Teilstruktur durch Einführung einer R_2NB -Gruppierung ermittelt werden. Zu erwarten war eine Aufweitung des Dachwinkels SFe_2S . Dieser sollte sich noch stärker öffnen bei Einführung der Diboran(4)-Einheit in 8.11, während in 8.21 ebenfalls eine Clusterstrukturänderung im Vergleich mit 8.26 auftreten sollte, da an Stelle eines dreifach koordinierten Boratoms in 8.21 ein tetrakoordiniertes tritt.

Abbildung 8.7: Molekül-Plot von 8.26 ohne Wasserstoffatome und Bezeichnung der CO-Gruppen

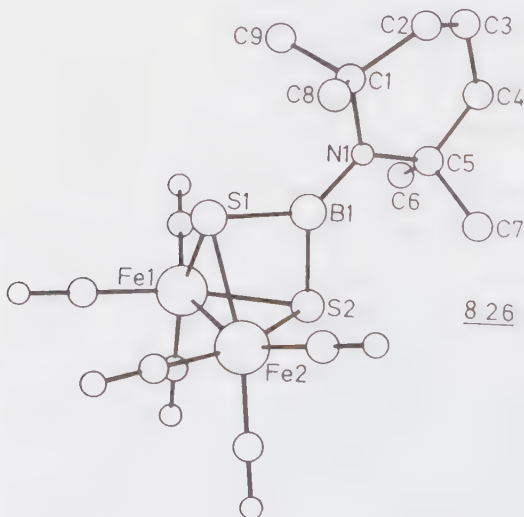


Tabelle 8.10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 8.26; Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Fe1-S1	227.3(2)	Fe1-Fe2-S1	56.6(1)
Fe1-S2	227.8(2)	Fe1-Fe2-S2	56.6(1)
Fe2-S1	227.0(2)	Fe2-Fe1-S1	56.5(1)
Fe2-S2	227.7(2)	Fe2-Fe1-S2	56.6(1)
Fe1-Fe2	250.6(1)	S1-Fe1-S2	76.2(1)
B1-S1	186.0(5)	S1-Fe2-S2	76.2(1)
B1-S2	186.2(4)	Fe1-S1-Fe2	66.9(1)
B1-N1	138.3(6)	Fe1-S2-Fe2	66.7(1)
		Fe1-S1-B1	83.5(1)
		Fe1-S2-B1	83.3(2)
		Fe2-S1-B1	85.6(1)
		Fe2-S2-B1	85.4(1)
		S1-B1-S2	97.2(2)
		S1-B1-N1	130.4(3)
		S2-B1-N1	131.7(4)

Die Molekülstruktur des tmp-Derivats 8.26 weist keine Besonderheiten auf. Mit 138.3 pm liegt eine, für tmp-substituierte Monoboranverbindungen relativ kurze BN-Bindung vor^{8.25)}. Im Vergleich zur Stammverbindung 8.0 sind die FeS-Bindungen im Durchschnitt von 223.1 pm auf 227.4 pm aufgeweitet.

Abbildung 8.8: ORTEP-Plot von 8.11

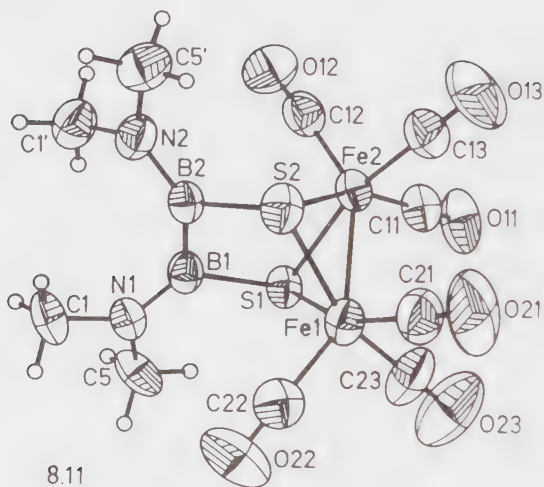


Tabelle 8.11: Ausgesuchte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 8.11; Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen

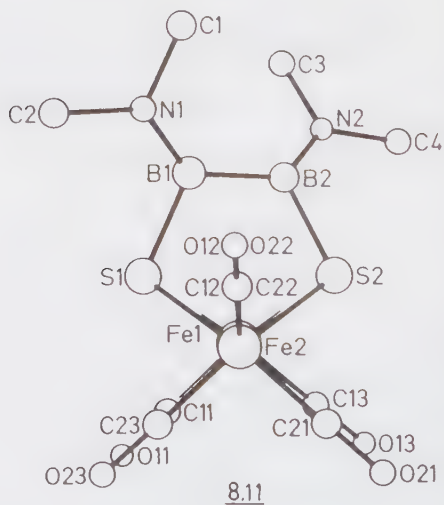
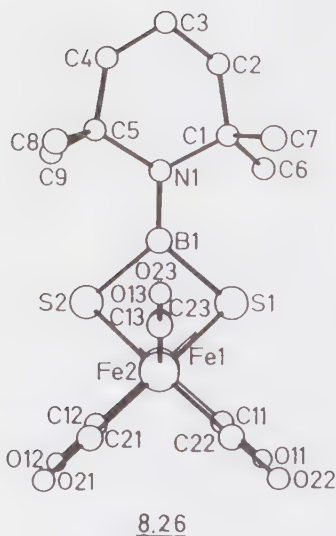
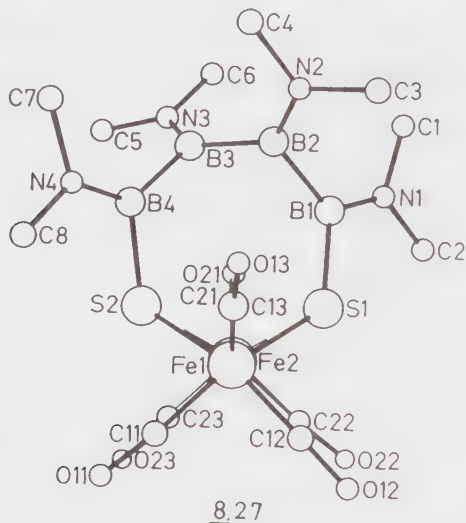
Fe1-S1	229.1(2)/229.2(2)	Fe1-S2	229.4(2)/230.1(2)
Fe2-S1	228.5(2)/229.7(2)	Fe2-S2	228.7(2)/229.2(2)
Fe1-Fe2	251.0(2)/250.1(2)	B1-S1	186.6(6)/188.0(5)
B1-B2	166.9(8)/168.5(8)	B1-N1	139.4(7)/137.3(7)
B2-S2	186.7(6)/188.2(6)	B2-N2	137.8(7)/138.1(7)

Bindungswinkel

Fe1-Fe2-S1	56.9(1)/56.9(1)	Fe1-Fe2-S2	56.9(1)/57.2(1)
Fe2-Fe1-S1	56.6(1)/57.1(1)	Fe2-Fe1-S2	56.6(1)/56.8(1)
S1-Fe1-S2	85.2(1)/85.3(1)	S1-Fe2-S2	85.6(1)/85.3(1)
Fe1-S1-Fe2	66.5(1)/66.1(1)	Fe1-S2-Fe2	66.4(1)/66.0(1)
Fe1-S1-B1	102.9(2)/93.9(2)	Fe2-S1-B1	96.0(2)/105.0(2)
S1-B1-N1	119.6(4)/120.2(4)	S1-B1-B2	108.9(3)/107.7(3)
N1-B1-B2	131.3(5)/132.0(4)	S2-B2-B1	109.4(4)/108.4(3)
N2-B2-B1	130.6(4)/131.2(5)	N2-B2-S2	119.5(4)/119.8(4)

Die monokline Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich als Enantiomere erwiesen. Der BB-Abstand ist mit 167.7 pm eine für Diboran(4)-Verbindungen normale Bindungslänge. Die FeS-Abstände sind mit 229.2 pm gegenüber 8.26 mit 227.4 pm deutlich länger ebenso wie die BS-Abstände, die von 186.1 (8.26) auf 187.4 pm aufgeweitet sind. Die Bindungslängen von 137.3 bis 139.4 pm für die BN-Bindungen, die im Rahmen der Standardabweichungen als gleich lang anzusehen sind, entsprechen den Werten, die für Monoaminoborane gefunden wurden.

Abbildung 8.9: Molekülplots von 8.26, 8.11 und 8.27 ohne Wasserstoffatome. Die Fe1-Fe2-Bindungsachse steht senkrecht zur Papierebene. Betrachtet man nur die B,S,Fe-Atome, so kann man bei 8.26 einen Vier-, bei 8.11 einen Fünf- und bei 8.27 einen Siebenring erkennen



Mit der Ringgröße weitet der SFeS-Bindungswinkel naturgemäß auf. Bei der Stammverbindung 8.0 mit einer SS-Einfachbindung findet man den kleinsten Winkel mit 53.6 Grad. Dieser wird in der Reihe von 8.26 mit 76.2, 8.11 mit 85.3 zu 8.27 mit 90.4 Grad erheblich größer. Zugleich nehmen die FeS-Abstände (223, 227.5, 229.2, 227.2 pm) und die BS-Bindungslängen (-, 186.1, 186.6, 188 pm) zu.

Tabelle 8.12: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 8.27; Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen

Fe1-Fe2	251.1(5)	Fe1-S1	227.8(6)	Fe1-S2	227.1(7)
Fe2-S1	224.6(5)	Fe2-S2	229.4(5)	S1-B1	186.0(2.5)
S2-B4	190.7(2.6)	B2-B1	169.2(2.9)		
B2-N2	136.4(2.8)	B2-B3	161.1(3.2)		
B3-N3	143.3(4.1)	B3-B4	168.7(3.7)		
B4-N4	141.7(2.5)				

Bindungswinkel

S1-Fe1-S2	90.3(2)	S1-Fe2-S2	90.5(2)
-----------	---------	-----------	---------

Die Verfeinerung von 8.27 konvergierte bei einem R-Wert von 12%. Dadurch sind die Molekülparameter mit so hohen Standardabweichungen behaftet, dass eine vergleichende Diskussion der Strukturdaten nicht sinnvoll ist. Der unbefriedigende R-Wert ist auf eine ungenügende Kristallqualität zurückzuführen, erkennbar an sehr breiten Reflexen. Daher muß diese Röntgenbeugungsanalyse wiederholt werden. Dennoch sind die Ergebnisse bezüglich Konstitution und Konformation eindeutig.

Abbildung 8.10: Molekül-Plot von 8.21 ohne Wasserstoffatome

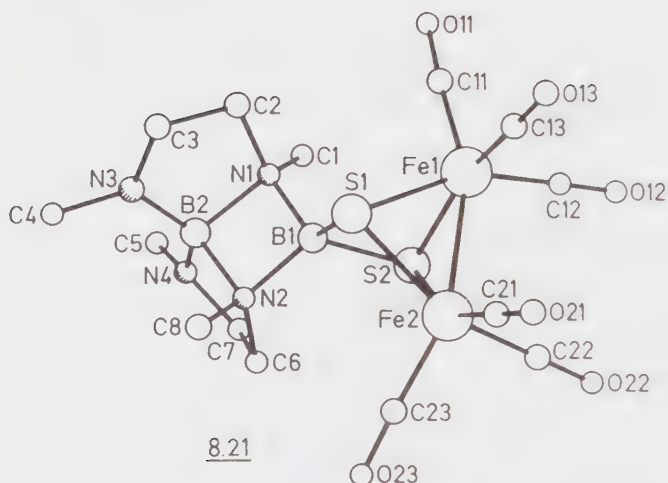


Tabelle 8.13: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 8.21; Standardabweichung in Klammern.

Bindungslängen

Fe1-S1	228.3(2)	Fe1-S2	230.1(2)	Fe2-S1	230.6(2)
Fe2-S2	228.7(2)	Fe1-Fe2	249.8(3)	B1-S1	191.3(4)
B1-S2	191.4(4)	B1-N1	158.4(5)	B1-N2	158.8(4)
B2-N3	144.9(4)	B2-N4	144.8(5)		

Bindungswinkel

Fe1-Fe2-S1	56.6(1)	Fe1-Fe2-S2	57.3(1)
Fe2-Fe1-S1	57.4(1)	Fe2-Fe1-S2	56.7(1)
S1-Fe1-S2	75.3(1)	S1-Fe2-S2	75.1(1)
Fe1-S1-Fe2	66.0(1)	Fe1-S2-Fe2	66.0(1)
Fe1-S1-B1	87.0(1)	Fe1-S2-B1	86.5(1)
Fe2-S1-B1	86.8(1)	Fe2-S2-B1	87.3(1)
S1-B1-S2	94.0(2)	S1-B1-N1	118.8(2)
S2-B1-N1	116.4(2)	S1-B1-N2	116.6(2)
S2-B1-N2	119.3(2)	N1-B1-N2	93.8(2)
N1-B2-N2	88.0(2)	N2-B2-N4	100.7(3)
N2-B2-N3	120.8(3)	N1-B2-N3	101.6(2)
N1-B2-N4	122.5(2)	N3-B2-N4	120.1(4)

Abbildung 8.10 zeigt, dass beide Boratome terakoordiniert vorliegen. Deshalb finden sich längere BN-Bindungen als in 8.11 und 8.26. Die beiden verbrückenden N-Atome sind chiral. Im Kristall liegt die meso-Form vor. Im Gegensatz zu den vierfach koordinierten N-Atomen sind die beiden Stickstoffatome der Koordinationszahl 3 nahezu planar von den Substituenten umgeben. Ihre BN-Abstände sind um 13 pm naturgemäß kürzer als die BN-Bindungslängen der vierfach koordinierten N-Atome. Der SBS-Winkel weist mit 94° eine Abweichung von 15.5° vom Tetraederwinkel ab.

8.8.3 Strukturen von 8.19 und 8.20

Abbildung 8.11: ORTEP-Plot von 8.19

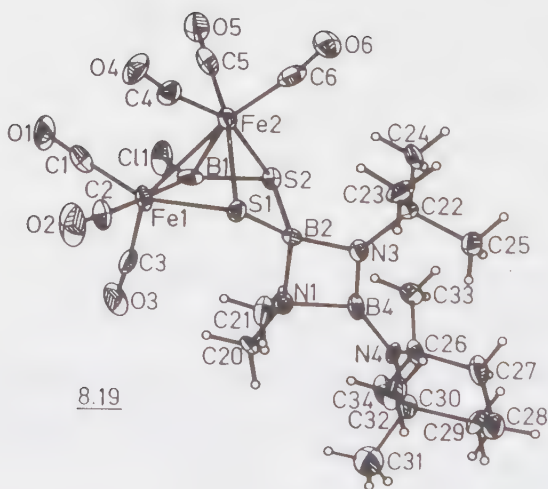


Tabelle 8.14: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 8.19; Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Fe1-Fe2	255.3(3)/256.0(3)	Fe2-Fe1-S1	56.0(1)/56.2(1)
Fe1-S1	229.6(5)/229.9(4)	Fe2-Fe1-B1	57.4(4)/56.2(5)
Fe1-B1	197.0(19)/201.1(14)	S1-Fe1-B1	86.9(5)/87.2(5)
Fe2-S1	228.7(4)/230.0(3)	Fe1-Fe2-S1	56.3(1)/56.2(1)
Fe2-S2	239.7(4)/240.5(5)	Fe1-Fe2-S2	86.4(1)/85.8(1)
Fe2-B1	223.2(13)/220.8(19)	S1-Fe2-S2	78.5(1)/78.1(1)
S1-B2	192.8(17)/196.5(19)	S1-B2-S2	99.2(7)/99.5(9)
S2-B1	188.6(19)/186.2(19)	Fe1-S1-Fe2	67.7(1)/67.6(1)
S2-B2	196.3(18)/191.8(13)	Fe1-S1-B2	107.2(5)/106.5(6)
B1-C11	183.8(19)/181.8(14)	Fe2-S1-B2	90.9(5)/89.6(4)
		Fe2-S2-B1	61.4(4)/60.8(6)
		Fe2-S2-B2	86.8(5)/87.7(6)
		B1-S2-B2	100.1(8)/103.3(7)
		Fe1-B1-Fe2	74.5(5)/74.5(5)
		Fe1-B1-S2	123.0(10)/121.5(7)
		Fe2-B1-S2	70.6(5)/71.9(6)
		Fe1-B1-C11	127.0(10)/126.2(10)
		Fe2-B1-C11	129.5(7)/130.0(8)
		S2-B1-C11	109.9(10)/112.1(8)

Die Verfeinerung der Struktur von 8.19 konvergierte bei $R = 11\%$. Grund für dieses nicht befriedigende Strukturergebnis ist, daß wegen fehlender Meßzeit die Datensammlung mit einer zu großen Meßgeschwindigkeit durchgeführt wurde und auch die Kristallqualität zu wünschen übrig ließ (Reflexbreite $> 1.6^\circ$). Aus diesem Grund wird sich die Diskussion auf die Konstitution der Verbindung konzentrieren.

Die triklinische Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle. Das tetrakoordinierte Boratom in 8.19 ist chiral. Man findet beide möglichen Enantiomeren, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Die Symmetrie des Moleküls ist der Punktgruppe C_1 zuzuordnen. Die BFe-Abstände sind unterschiedlich. Wie erwartet, ist die Bindungslänge zum apicalen Eisenatom länger als zum basalen.

Abbildung 8.12: ORTEP-Plot von 8.20

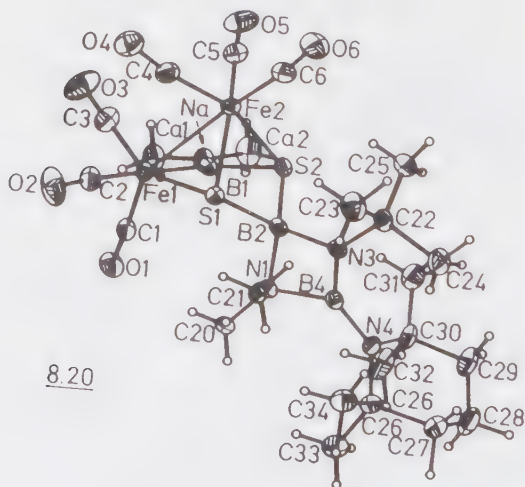


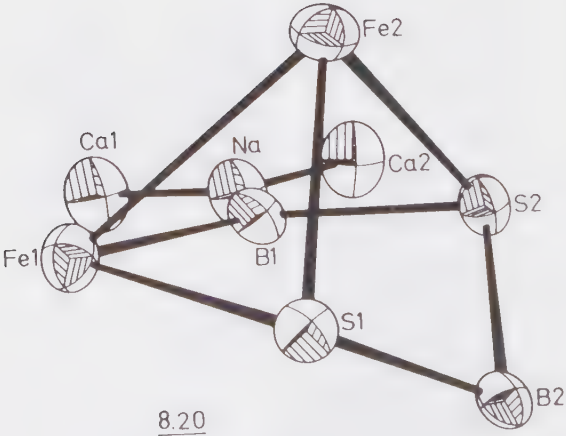
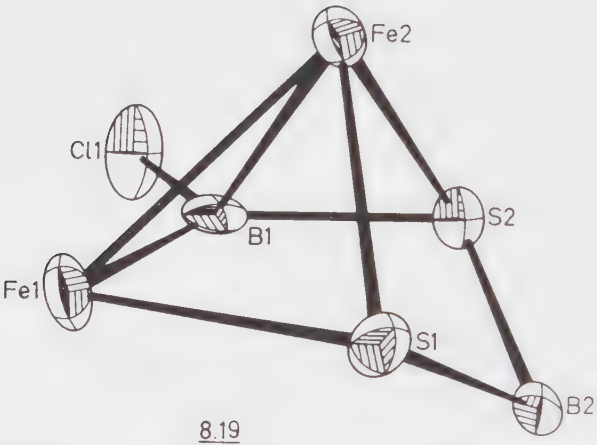
Tabelle 8.15: Ausgewählte Bindungslängen in pm von 8.20; Standardabweichungen in Klammern.

Fe1-Fe2	256.7(1)/256.6(1)	S1-B2	192.3(5)/192.6(7)
Fe1-S1	228.6(1)/228.9(1)	S2-B1	190.8(5)/189.6(7)
Fe1-B1	209.5(6)/208.2(7)	S2-B2	193.3(7)/193.8(6)
Fe2-S1	227.4(2)/228.4(1)	B1-Na	139.4(8)/138.4(10)
Fe2-S2	237.7(1)/237.4(2)		

Tabelle 8.16: Ausgewählte Bindungswinkel in Grad von 8.20; Standardabweichungen in Klammern.

Fe2-Fe1-S1	55.5(1)/55.8(1)	Fe2-S1-B2	91.0(2)/90.5(2)
Fe2-Fe1-B1	66.0(2)/68.0(2)	Fe2-S2-B1	72.8(2)/75.1(3)
S1-Fe1-B1	89.7(2)/89.8(2)	Fe2-S2-B2	87.8(2)/87.6(2)
Fe1-Fe2-S1	56.0(1)/56.0(1)	B1-S2-B2	99.7(3)/98.7(3)
Fe1-Fe2-S2	85.3(1)/84.7(1)	Fe1-B1-S2	113.7(3)/113.6(3)
S1-Fe2-S2	78.0(1)/78.1(1)	Fe1-B1-Na	131.4(4)/131.0(5)
Fe1-S1-Fe2	68.5(1)/68.3(19)	S2-B1-Na	114.8(4)/115.4(5)
Fe1-S1-B2	106.1(2)/106.0(2)		

Abbildung: ORTEP-Plots von 8.19 und 8.20 der pyramidal aufgebauten Grundstrukturen



Wie bei 8.19 enthält auch die Elementarzelle von 8.20 zwei unabhängige Moleküle. Da das vierfach koordinierte Boratom chiral ist, finden sich im Kristall beide Enantiomere. Die signifikanteste Bindung ist die FeB-Bindung. Es ist die erste in der Literatur beschriebene Fe-B- σ -Bindung mit einer Länge von 208.9 pm. Der BN-Abstand ist mit 139.9 pm für eine BNMe₂-Gruppe normal. Auffallend sind die sehr unterschiedlichen FeS-Abstände. Sie betragen für Fe2-S1 und Fe1-S1 228 pm und für Fe2-S2 237 pm.

8.9 Diskussion der nicht-klassischen Strukturen

Verfährt man bei 8.18 und 8.19 nach den Elektronenabzählregeln von Williams, Rudolph und Wade^{8.26)}, so erhält man 16 Gerüstelektronen; $[2S(8) + 2B(4) + 2Fe(4)] = 16$. Dies entspricht, für $n = 5$ Ecken, einem $(2n + 6)$ -arachno System. Durch Entfernen von zwei Ecken, mit der jeweiligen höchsten Koordinationszahl des closo-Grundkörpers ($n = 7$), einer pentagonalen Bipyramide, gelangt man zu einer verzerrten Pyramide ($n = 5$) mit einer offenen Kante, die gemäß der Struktur von 8.19, einer verzerrt pyramidalen Struktur mit einer μ -Boratofunktion entspricht.

Im Falle von 8.13 und 8.12 sollte es sich ebenfalls um eine arachno-Struktur mit einer μ -Boranfunktion handeln. Ein direkter Struktur-Vergleich mit 8.19 kann nicht gemacht werden, da von 8.12 bzw. 8.13 noch eine Röntgenstrukturbestimmung aussteht.

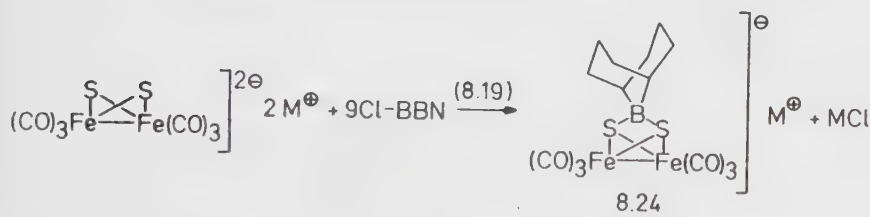
Betrachtet man die halogensubstituierten Boratome in den Verbindungen 8.12 und 8.13 sowie 8.18 und 8.19, so können die ^{11}B -NMR-Verschiebungen eher mit den von Davan und Morrison^{8.27)} beschriebenen iso- oder hyper-closo-Clustern der Subhalogenide des Bors (Perhaloborane) verglichen werden. So zeigt z.B. das B_4Cl_4 mit seiner tetraedrischen Struktur eine chemische Verschiebung von 85 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum, bei ebenfalls vierfachkoordinierten Boratomen.



8.10 Borat-Komplexe mit dem $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Dianion

In meiner Diplomarbeit^{8,13)} wurden die Boratkomplexe 8.23 und 8.24 mit $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ als Ligand beschrieben. Das bei der Umsetzung (Gleichung 8.19) von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Li}_2$ mit 9-Chlor-9-bora-bicyclo(3.3.1)nonan erhaltene 8.24 konnte nicht vom LiCl abgetrennt werden, da beide in DMF und THF löslich sind, oder aber in anderen Lösungsmitteln beide unlöslich sind.

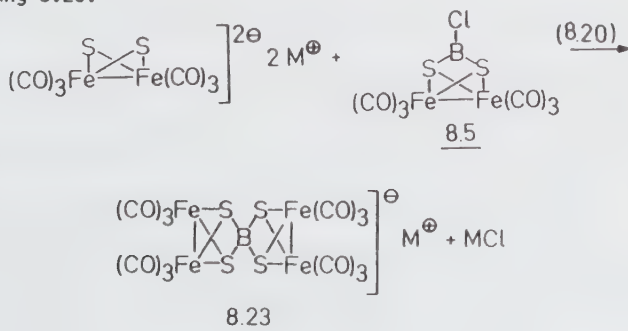
Gleichung 8.19:



Gleiches gilt für die aus $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Li}_2$ und 8.5 dargestellte Spiro-Borat-Verbindung 8.23.

Daher galt es, Systeme zu suchen oder alternative Synthesen zu entwickeln, die eine Isolierung der Borate zuläßt.

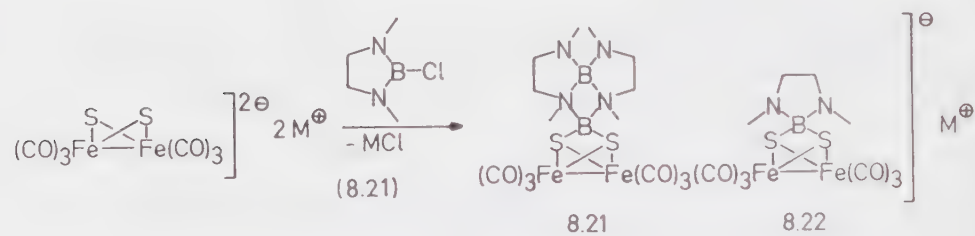
Gleichung 8.20:



Setzt man das Natriumsalz des Dianions, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Na}_2$ für die Synthese von 8.23 und 8.24 ein, so könnte man durch Umkristallisieren das in THF unlösliches NaCl abtrennen und analysenreines Produkt gewinnen. Der Versuch zeigt, dass zwar eine Abtrennung des Natriumchlorids möglich ist, doch das in THF gelöstes Produkt 8.23 nicht mehr LM-frei anfällt. An die Verbindungen 8.24 und 8.23 ist eine unkannte Menge an THF koordiniert.

Auf der Suche nach einer isolierbaren Boratverbindung, wurde das Dianion mit einem Äquivalent 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin in einem inerten LM (Benzol) zur Umsetzung gebracht.

Gleichung 8.21:

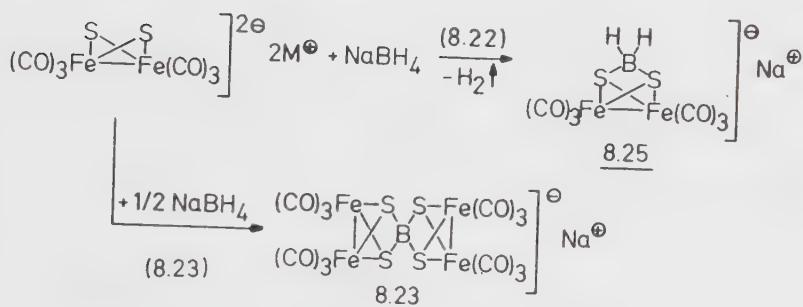


Das erhaltene Produktgemisch, das 8.22 neben 8.21 enthielt, löste sich in Toluol und konnte so vom Metallhalogenid abgetrennt werden, jedoch gelang eine Auftrennung des Gemisches von 8.21 und 8.22 durch fraktioniertes Kristallisieren nicht.

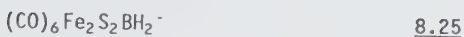
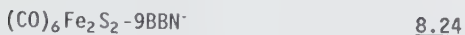
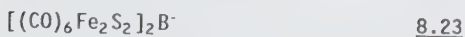
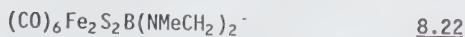
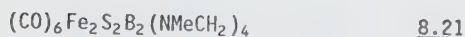
Aus den Ergebnissen folgt, dass man einen Syntheseweg suchen muß, der die Bildung von Alkalihalogeniden vermeidet. Aus diesem Grund wurde $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ einem bzw. einem halben Äquivalent NaBH_4 in Diglyme/Benzol umgesetzt, wobei man gemäß Gleichung 8.22 und 8.23

8.25 bzw. 8.23 erhält. Die Borate sind ^{11}B -NMR-spektroskopisch charakterisierbar. Beide binden eine nicht bestimmte Menge des LMs Diglyme, wie bei 8.23 und 8.24 mit dem LM THF, das nicht mehr vom Produkt abtrennbar ist.

Gleichungen 8.22 und 8.23:



8.10.1 Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen



8.10.2 Diskussion der ^{11}B -NMR-Spektren

In Tabelle 8.17 finden sich die ^{11}B -NMR-Daten der Borat-Komplexe.

Tabelle 8.17: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten von 8.21-8.25 (in ppm, Halbhöhenbreiten in Klammern in Hz, LM: 1= C_6H_6 , 2= THF, 3= Diglyme/ C_6H_6)

Nr.	LM	^{11}B	^1H
<u>8.21</u>	1	13.2 (65), 9.8 (146)	2.55 CH_2 , 2.14 CH_3
<u>8.22</u>	1	23.8 (97)	2.94 CH_2 , 2.55 CH_3
<u>8.23</u> ^{a)}	2	15.2 (25)	
<u>8.23</u> ^{b)}	2	13.9 (19)	
<u>8.24</u> ^{a)}	2	20.7 (194)	
<u>8.24</u> ^{b)}	2	19.7 (211)	
<u>8.25</u>	3	6.2 (160), T	
<u>8.23</u>	3	15.1 (-)	

a) Na-Salz mit einem Äquivalent NaCl, b) Li-Salz mit einem Äquivalent LiCl

8.25 ist, wie erwartet mit zwei Wasserstoffatomen der am besten abgeschirmte Borat-Komplex. Vergleicht man die ^{11}B -NMR-Daten der Lithium- und Natriumborate 8.23 und 8.24, so sind die Lithiumsalze gegenüber den Natriumsalzen in beiden Fällen um etwa 1 ppm zu tieferen Frequenzen verschoben. Als vergleichendes Beispiel dienen das $\text{H}_2\text{-9-BBN}]^- \text{Na}^+$ (-18.3 ppm) und $\text{H}_2\text{-9-BBN}]^- \text{Li}^+$ (-17.4 ppm^{8.27)}). Der ^{11}B -NMR-Wert des Spiro-Borats 8.23 fällt in den Bereich der ^{11}B -chemischen Verschiebung der Tetrathioborat-Verbindung $\text{B}(\text{SPh})_4^-$ (^{11}B = 6.3 ppm^{8.28)}).

8.11 Literatur zu Kapitel 8

- 8.1) G. Brendel, Dissertation, Technische Hochschule München, 1956.
- 8.2) W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 91 (1958).
- 8.3) C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 5 (1965).
- 8.4) a) D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, Organomet. 1982, 125.
- b) D. Seyferth, G.B. Womack, L.-C. Song, M. Cowie und B.W. Hames, Organomet. 1983, 928.
- c) D. Seyferth und M.K. Gallagher, J. Organomet. Chem. 218, C5 (1981).
- d) D. Seyferth, L.-C. Song und R.S. Henderson, J. Am. Chem. Soc. 103, 5103 (1981).
- e) D. Seyferth, R.S. Henderson und L.-C. Song, J. Organomet. Chem. 192, C1 (1980).
- f) D. Seyferth und R.S. Henderson, J. Am. Chem. Soc. 101, 508 (1979).
- 8.5) C.G. Moses und E.E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 48, 776 (1926).
- 8.6) R.C. Arnold, A.P. Lien und R. M. Alm, J. Am. Chem. Soc. 72, 731 (1950).
- 8.7) J.A. Gladysz, V.K. Wong und B.S. Jick, Tetrahedron 35, 2329 (1979).
- 8.8) a) N.A. Bell, H.M.M. Shearer und C.B. Spencer, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1980, 711.
- b) P.Binger, G. Benedikt, G. W. Rotemund und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968).

- c) W. Biffar, Diplomarbeit, Universität München, 1977.
- d) H.C. Brown, H.I. Schlesinger, I. Sheft und D.M. Ritter,
J. Am. Chem. Soc. 75, 192 (1953).
- e) H.C. Brown, S. Kishnamurthy und J.L. Hubbard, J. Am.
Chem. Soc. 100, 3343 (1978).
- f) J.A. Gladysz, G.M. Williams, W. Tam, D.L. Johnson, D.W.
Parker und J.C. Selover, Inorg. Chem. 18, 553 (1979).
- 8.9) H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Com-
pounds, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York,
1978.
- 8.10) G.J. Kruger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk und H.G.
Raubenheimer, J. Organomet. Chem. 280, 241 (1985).
- 8.11) Gmelin Teil C1, 8. Auflage 1979, Fe-organische Verbin-
dungen, S.74 und 115.
- 8.12) U. Schuchard, Dissertation, Universität München, 1973.
- 8.13) a) H. Nöth und W. Rattay, J. Organomet. Chem. 308, 131
(1986).
b) W. Rattay, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 8.14) Zh.M. Iwanova, J. Gen. Chem. USSR 35, 164 (1965).
- 8.15) a) L.N. Markovskii, V.D. Romanenko, A.V. Ruban und L.A.
Robenko, J. Gen. Chem. USSR 50, 273 (1980).
b) G.-V. Röscenthaler und R. Starke, Synthesis 1977, 580.
- 8.16) W. Voskuil und J.F. Arens, Recueil 82, 302 (1963).
- 8.17) a) H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber. 119, 2261 (1986).
b) H. Nöth, H. Fussstetter, H. Pommerening und T. Taeger,
Chem. Ber. 113, 342 (1980).
- 8.18) T. Davan und J.A. Morrison, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1981,

- 8.19) R. Köster, G. Seidel und B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 97, 317 (1985).
- 8.20) R.N. Camp, D.S. Marynick, G.D. Graham und W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6781 (1978).
- 8.21) a) H.G. Weiss, W.J. Lehmann und I. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3840 (1962).
- b) T.P. Onak und G.T.F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5226 (1970).
- c) P.Binger, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2675.
- d) P.Binger, *Angew. Chem.* 80, 288 (1968).
- 8.22) P.L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4585 (1968).
- 8.23) H.-O. Berger, Dissertation, Universität München, 1978.
- 8.24) a) R.A. Jacobson und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 31, 605 (1959).
- b) M.B. Hursthouse, J. Kane und A.G. Massey, *Nature* 228, 659 (1970).
- c) A.K. Holliday und A.G. Massey, *Chem. Rev.* 62, 303 (1962).
- d) M. Atoji und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 21, 172 (1953).
- e) G. Urry, T. Wartik und H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5909 (1952).
- f) T.Davan, J.A. Morrison, *Inorg. Chem.* 18, 3194 (1979).
- g) M. Atoji und W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.* 6, 547 (1953).
- 8.25) E. Hanecker, Dissertation, Universität München, 1986.
- 8.26) a) R.W. Rudolph, *Accounts Chem. Res.* 9, 446 (1976).
- b) R. Grinter, *Chemie in unserer Zeit* 11, 176 (1977).

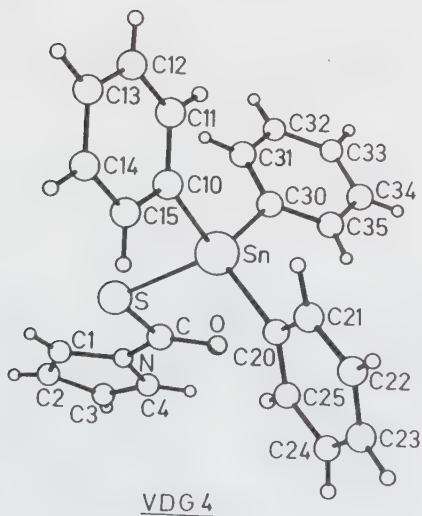
- c) K. Wade, Adv. Inorg. Radiochem. 18, 1 (1976).
 - d) E. Williams, Adv. Inorg. Radiochem. 18, 67 (1976).
 - e) L. Barton, Topics Curr. Chem. 100, 169 (1982).
- 8.27) T. Davan und J.A. Morrison, Inorg. Chem. 25, 2366 (1986).
- 8.28) R. Köster, priv. Mitteilung, 1976.
- 8.29) E.F. Mooney und M.G. Anderson, Ann. Rev. NMR-Spectr. Vol 2,
p. 219, New York, Academic Press 1969.

9 RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN

In diesem Kapitel werden die Röntgenstrukturanalysen, die selbständig bzw. in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Nöth durchgeführt wurden, tabellarisch aufgelistet. Die Diskussionen der Strukturen finden sich in den jeweils angegebenen Literaturstellen.

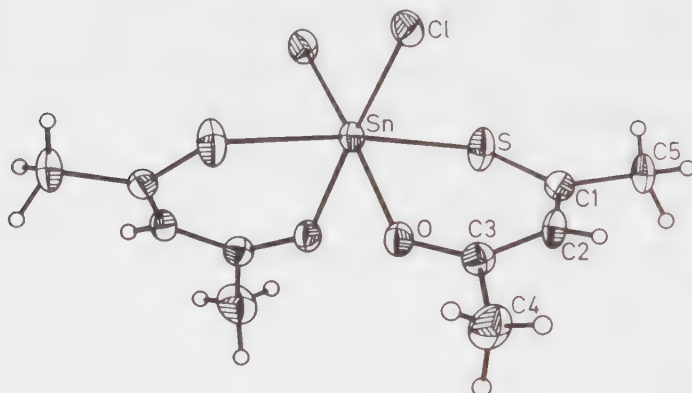
1) VDG 4: SnPh_3L , $\text{L} = \text{ptc}$

V.D. Gupta, H. Nöth und W. Rattay, J. Chem. Soc. Dalton eingereicht.



2) VDG 5: SnCl_2L_2 , $\text{L} = \text{tbzbz}$

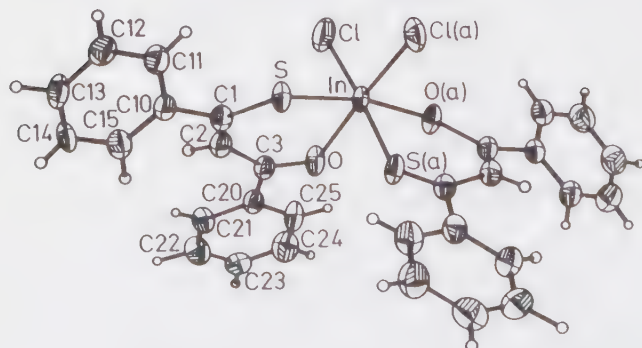
C. Sreelatha, D.K. Srivastava, V.D. Gupta und H. Nöth, J. Chem. Soc. Dalton eingereicht



VDG 5

3) VDG 6: $\text{InCl}_2\text{L}(\text{LH})$

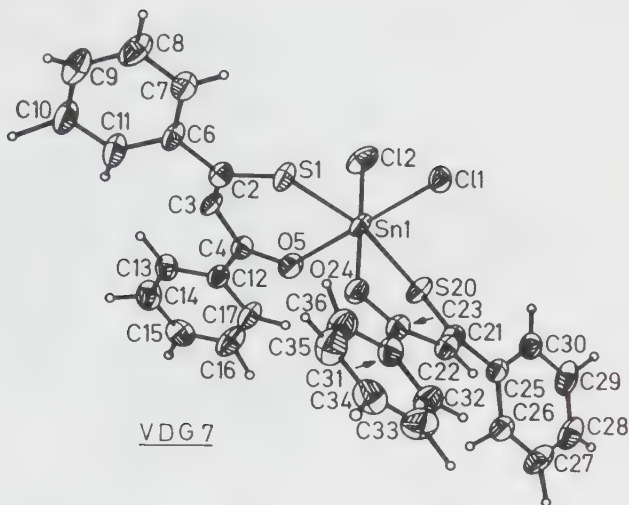
A.K. Mishra, V.D. Gupta und H. Nöth, Z. Naturforsch. 41B, 83 (1986).



VDG 6

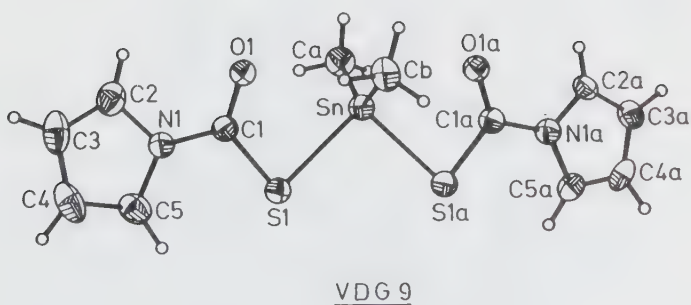
4) VDG 7: SnCl_2L_2 , $\text{L} = \text{Sacac}$

Literatur siehe 2)



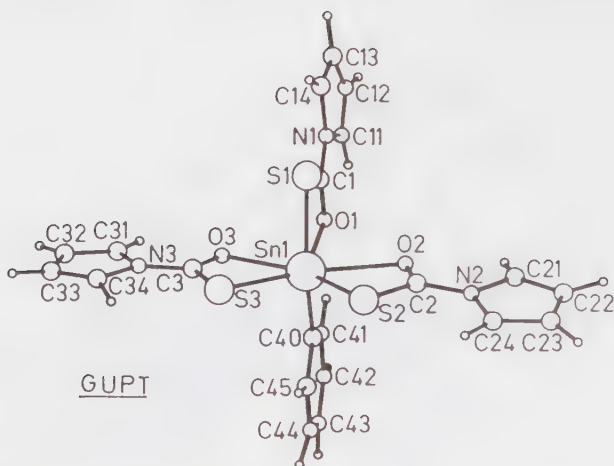
5) VDG 9: SnMe_2L_2 , $\text{L} = \text{ptc}$

Literatur siehe 1)



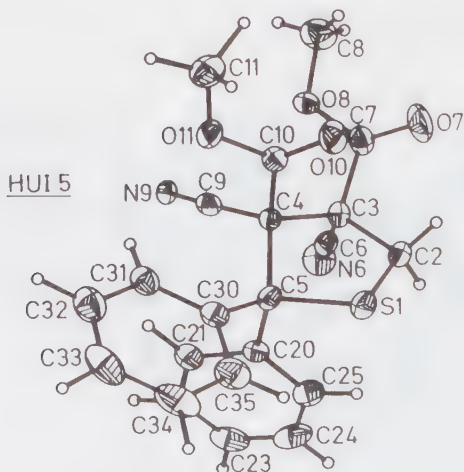
6) GUPT: SnL_3Ph , $\text{L} = \text{ptc}$

Literatur siehe 1)



7) HUI 5: Tetrahydrothiophen-Derivat

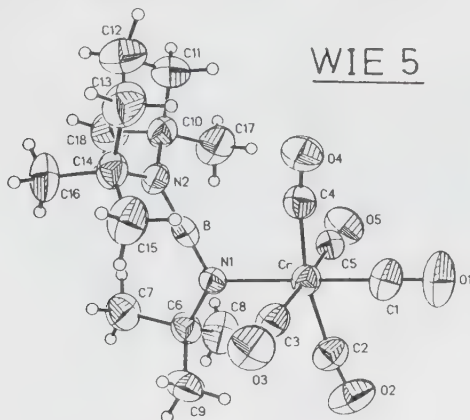
R. Huisgen und H. Nöth, Tetrahedron Letters eingereicht.



8) WIE 4: $\text{PdCl}_2 + 2\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ (ohne Zeichnung)

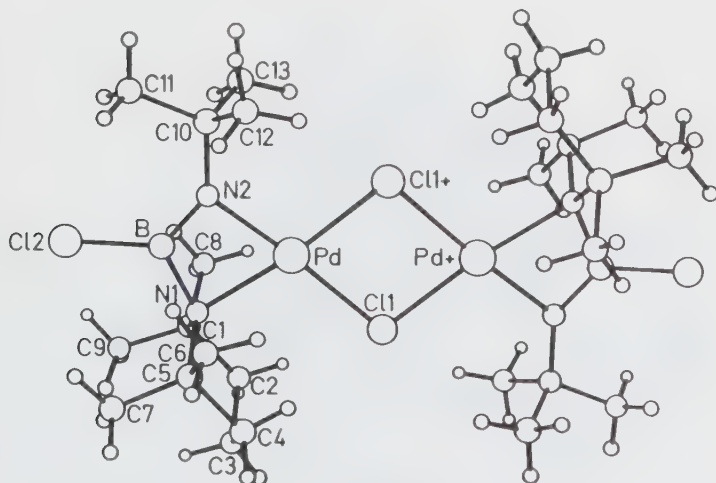
9) WIE 7: $\text{PdCl}_2 + \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$

U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, 1986.

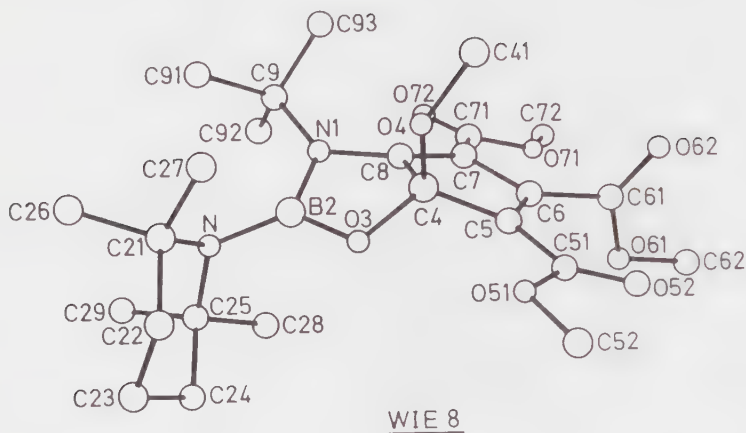


10) Wie 5: $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$

H. Nöth, W. Rattay und U. Wietelmann, Chem. Ber. eingereicht.

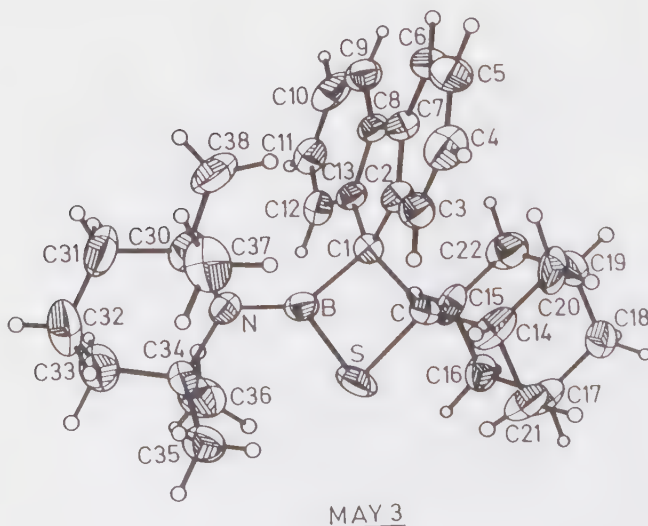


siehe Literatur 8) und 9)



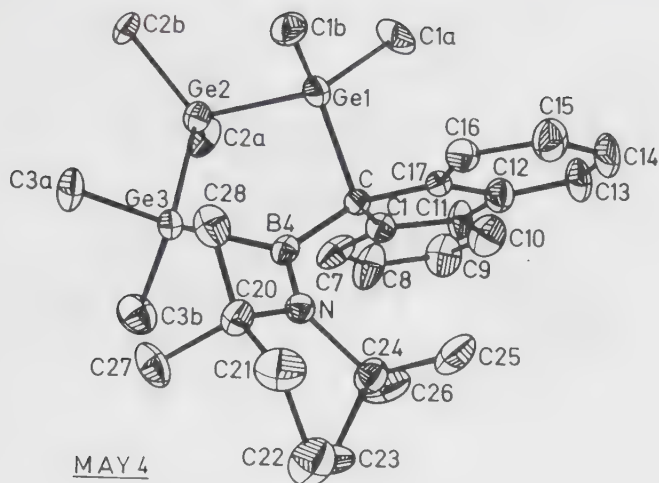
12) MAY 3:

E. Mayer, Diplomarbeit, Universität München, 1986.



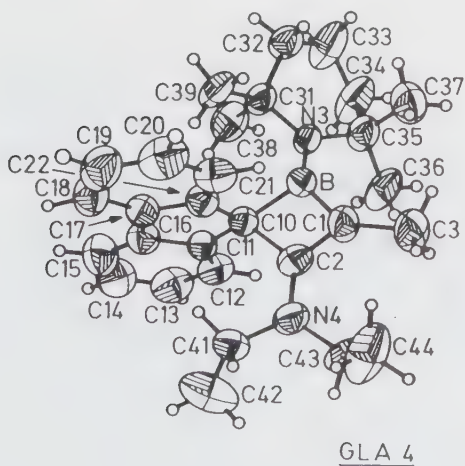
13) MAY 4:

siehe Literatur 12)



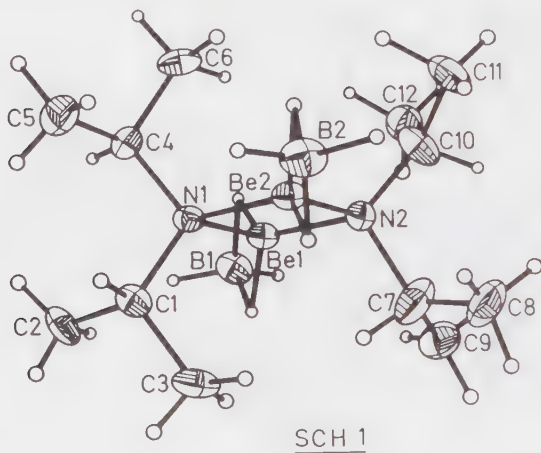
14) GLA 4:

B. Glaser, Dissertation, Universität München, 1985.



15) SCH 1:

D. Schlosser, Dissertation, Universität München, 1986.



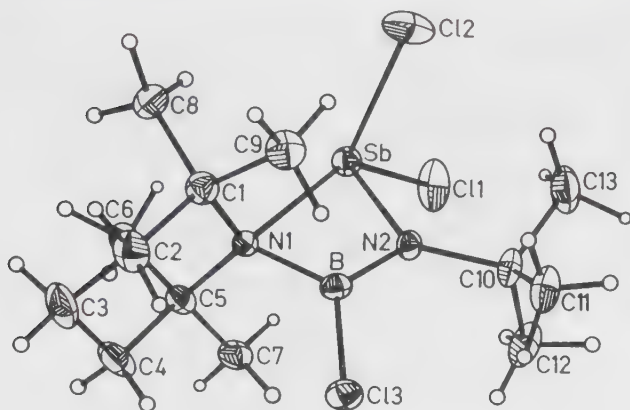
16) SCH 2:

siehe Literatur 15)



17) BRA 1:

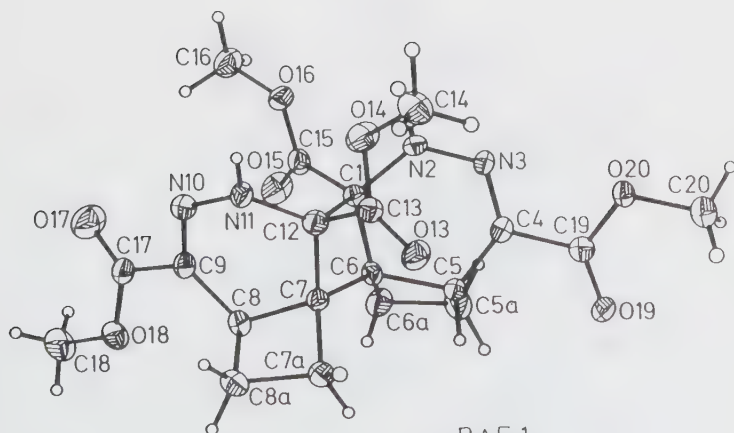
A. Brandl, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.



BRA 1

18) BAE 1:

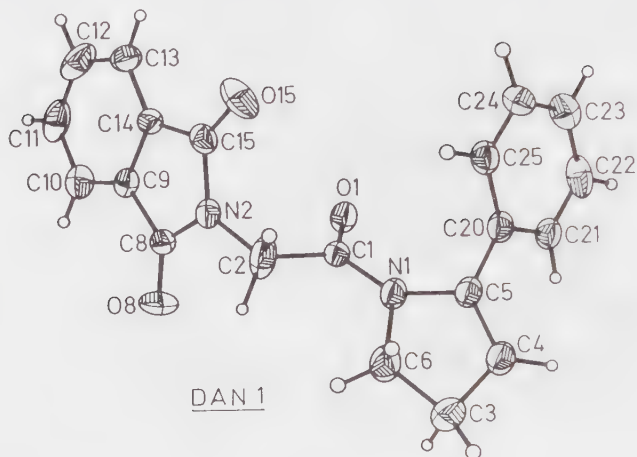
AK Prof. Dr. J. Sauer, Regensburg, Publikation in Vorbereitung.



BAE 1

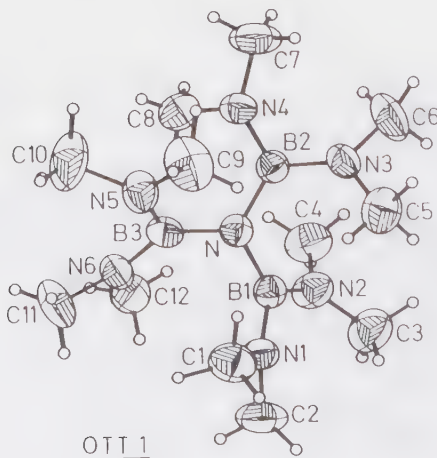
19) DAN 1:

siehe Literatur 18)



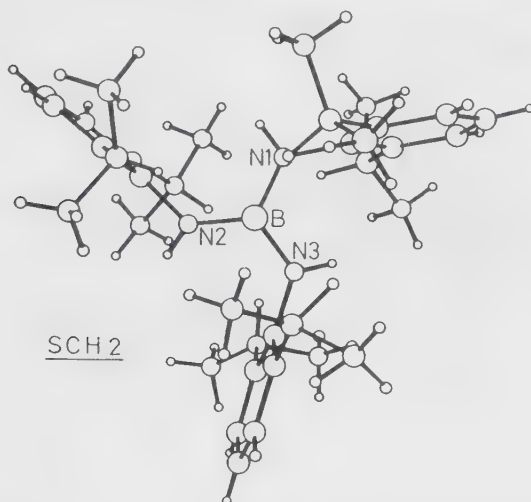
20) OTT 1:

P. Otto, Dissertation, Universität München, 1986.



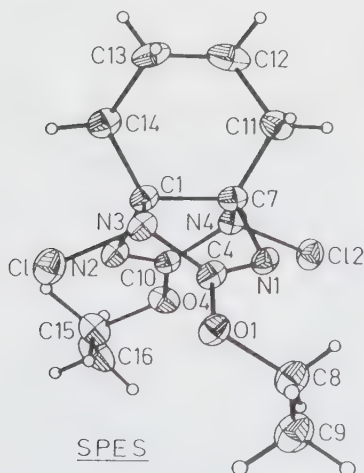
21) SCH 2:

M. Schwartz, Dissertation, Universität München, 1987.



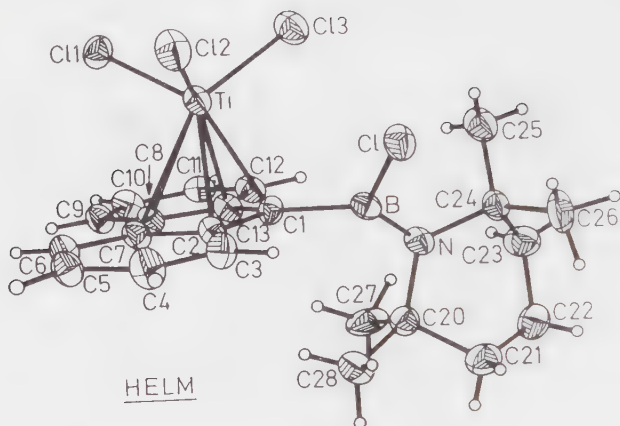
22) SPES:

P. Spes, Dissertation in Vorbereitung.



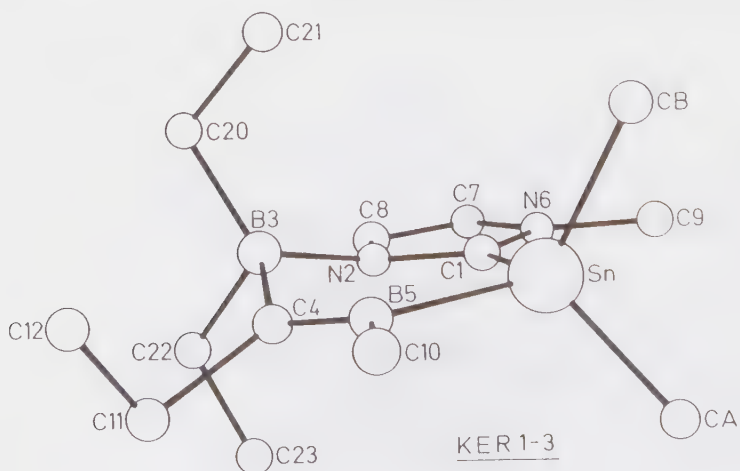
23) HELM:

AK Nöth, Arbeitsbericht.



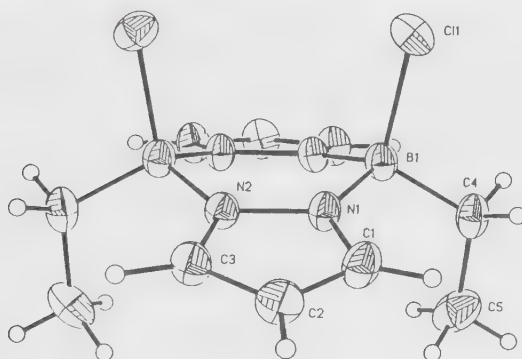
24) KER 1-3:

S. Kerschl, Dissertation, Universität München, 1986.



25) NIE 8: ClEtB(-pz)₂BEtCl

C.M. Clarke, M.K. Das, E. Hanecker, J.F. Mariategui, K. Niedenzu,
P.M. Niedenzu, H. Nöth und K.R. Warner, Inorg. Chem. eingereicht.



NIE 8

26) BEST, 27) WUE 1, 28) BIT 2: von diesen Strukturen liegen
keine Zeichnungen vor.

EXPERIMENTELLER TEIL

Versuchsbedingungen, Meß- und Analysemethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten dargestellten Verbindungen wurden alle Versuche unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen (Schlenk-Technik) wurden vor Beginn eines Versuches ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff gefüllt.

Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Labormethoden mit K, Na, K/Na-Legierung, CaH_2 , LiAlH_4 oder P_2O_5 absolutiert, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte Varian EM 360 (^1H), Varian FT 80 (^{11}B , ^{31}P), Jeol FX 90 (^1H) und ein Bruker WP 200 (^{11}B , ^{13}C , ^{31}P) zur Verfügung.

Als Standards dienten internes TMS (^1H), internes CDCl_3 (^1H , ^{13}C), internes C_6D_6 (^1H , ^{13}C) und externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B).

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen, wenn das Resonanzsignal gegenüber dem Standard bei tieferem Feld bzw. höherer Frequenz erscheint.

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-325-IR-Spektrometer. Flüssigkeiten wurden als Kapillarfilme, Feststoffe als Nujol- bzw. als CCl_4 -Suspensionen und Lösungen unter Kompensation des LMs aufgenommen.

Für Massenspektren stand ein Atlas CH7 Varian Gerät zur Verfügung. Flüssige Proben wurden über einen Einspritzblock zugeführt und Feststoffe mit Hilfe eines Glasrohres bzw. Tiegels direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Die C-, H- und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und unkorrigiert angegeben.

Zur Berechnung der Molekül-Ionen-Muster stand ein Olivetti P 6060 mit dem entsprechenden Programm zur Verfügung.

Ausgangsverbindungen

Handelspräparate:

Neben den in den Chemikalienausgaben erhältlichen Substanzen und Lösungsmittel wurden folgende Handelspräparate eingesetzt.

BCl_3 , BF_3 , BBr_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin, $^n\text{BuLi}$, $^t\text{BuLi}$, LiMe , TMS , CDCl_3 , C_6D_6 , $^t\text{BuNH}_2$, KH , LiH , NaH , HNMe_2 , HNet_2 , HNiPr_2 , $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, $1\text{M Na}(\text{HBEt}_3)$ in Toluol, $1\text{M Li}(\text{HBEt}_3)$ in THF, Hexadekan, Imidazol, Kalium, Lithium.

Im Arbeitskreis vorhandene Substanzen:

BMe_3 , BEt_3 , 9-Cl-BBN, $^t\text{BuBBR}_2$, BH_3/THF , PhBCl_2 , MeBBR_2 , EtBCl_2 , $\text{Cl}_2\text{PNiPr}_2$, Cl_2Ptmp , Cl_2PPh , $\text{Cl}_2\text{P}^t\text{Bu}$, $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{LiP}(\text{H})^t\text{Bu}$, $^t\text{BuP}(\text{SiMe}_3)_2$, LiPPH_2 , $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)$, $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$

Nach Literatur erhaltene Verbindungen:

$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BHal}^{1)}$ für $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCl}^{2)}$; $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{HalB}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hal}_2\text{BNMe}_2$, $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$, $\text{HalB}(\text{NEt}_2)_2$, $\text{Hal}_2\text{BNEt}_2$, $\text{HalB}(\text{NiPr}_2)_2$ und $\text{Hal}_2\text{BNiPr}_2^{3)}$ für $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{BiPr}_3^{4)}$; tmpBHal_2 , $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})^t\text{Bu}$, $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ und Lithiumamide⁵⁾ wie Litmp , $\text{LiN}(^t\text{Bu})\text{SiMe}_3$, $\text{LiN}(\text{H})^t\text{Bu}$, LiNMe_2 ; $^t\text{BuN}(\text{SnMe}_3)_2^{6)}$; $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4^{7)}$; $\text{B}_2\text{Hal}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{B}_2\text{Hal}_2(\text{NMe}_2)_2^{8,7a)}$ für $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}^t\text{Bu}$, $\text{B}_2^t\text{Bu}_2(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{B}_2^t\text{Bu}_2\text{Br}_2^{9)}$; $\text{B}_2\text{Br}_4^{10)}$; $\text{B}_2(\text{OMe})_4^{8a)}$; $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4^{8a)}$; $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_2\text{Hal}_2^{9)}$ für $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $[(\text{H}_2\text{CNMe})_2\text{B}]_2^{11,7b)}$; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}^{12)}$; $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BY}^{13)}$ für $\text{Y} = \text{NMe}_2$, NiPr_2 , tmp , Ph , Cl , Br ; $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2[\text{B}(\text{CH}_2\text{NMe})_2]_2$ und $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{13)}$

Literaturverzeichnis

- 1) a) R. Köster, Angew. Chem. 72, 626 (1960).
b) P.J. Busse, T.T. Wang und K. Niedenzu, Inorg. Chem. 9, 2150 (1970).
c) A. Meller und H. Marecek, Monatsh. Chem. 98, 2336 (1967).
- 2) a) A. Finch und J. Pearn, Tetrahedron 20, 173 (1964).
b) S.G. Shore, J.L. Crist, B. Lockman, J.R. Long und A.D. Coon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1123.
- 3) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 23, Borverbindungen Teil 4.
- 4) a) E. Krause, Chem. Ber. 64, 2112 (1931).
b) H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 67, 374 (1945).
c) C.H. Bomford, J. Chem. Soc. 1964, 468.
- 5) S. Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 6) Dr. W. Storch, private Mitteilung.
- 7) a) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. 94, 509 (1961).
b) R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960).
- 8) a) H. Nöth, H. Schick und W. Meister, J. Organomet. Chem. 1, 401 (1964).
b) M.R. Suliman und E.P. Schram, Inorg. Chem. 12, 923 (1973).
- 9) H. Pommerening, Disertation, Universität München, 1979.
- 10) H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber. 114, 398 (1981).
- 11) a) C.N. Welch und S.G. Shore, Inorg. Chem. 7, 225 (1968).
b) M.P. Brown, A.E. Dann, D.W. Hunt und H.B. Silver, J. Chem. Soc. 1962, 4648.
c) H. Fußstetter, J.C. Huffman, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturforsch. 31B, 1441 (1976).

- 12) a) E. Louis und G. Urry, Inorg. Chem. 7, 1253 (1968).
b) D.A. Armitage, M.J. Clark, A.W. Sinden, J.N. Wingfield,
E.W. Abel und E.J. Louis, Inorg. Synth. 15, 207 (1974).
- 13) a) W. Rattay, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
b) H. Nöth und W. Rattay, J. Organomet. Chem. 308, 131
(1986).

Tabelle: ^1H - ^{13}C -NMR-Daten der in dieser Arbeit verwendeten Amine
(in ppm; LM: 1= C_6D_6 , 2= C_6H_6 , 3= CDCl_3)

Verbindung	LM	^1H	^{13}C
$\text{HNEt}_2^{\text{a)}$	1	2.45 Q, CH_2	44.3 CH_2
		0.92 T, CH_3	15.5 CH_3
$\text{HNiPr}_2^{\text{b)}$	1	2.76 S, CH	45.4 CH
		0.88 D, CH_3	23.8 CH_3
$\text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$	1	0.97 CH	47.2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
			32.8 CH_3
$\text{HN}(^t\text{Bu})\text{SiMe}_3$	1	1.08 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	49.4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
		0.05 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	33.9 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
			2.7 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	2	0.04	2.6
tmpH	1	1.52-1.45 M, H2,4	49.6 C1,5
		1.19 M, H3	38.3 C2,4
.		0.96 H6,7	32.2 C6,7
			18.8 C3
$\text{HN}(^t\text{Bu})\text{SnMe}_3^{\text{c)}$	1	1.24 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	57.2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
		0.25 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	37.0 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
			0.5 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$
	3	0.97; 0.32	
$^t\text{BuN}(\text{SnMe}_3)_2^{\text{d)}$	1	1.14; 0.13	51.5; 35.1; -4.9
	3	0.93; 0.28	
$\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$	3	8.99 NH	34.4
		2.45 CH_3	

a) $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$; b) $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$; d) $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 368 \text{ Hz}$,
 $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 351 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 24 \text{ Hz}$ c) $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 383$
 Hz , $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 366 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 20 \text{ Hz}$

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Einkristalle wurden unter Argon in Lindemann-Röhrchen montiert. Nach optischer Justierung erfolgte die automatische Zentrierung auf einem Syntex R3 Vierkreisdiffraktometer von mindestens 15, dem Rotationsphoto entnommenen Reflexen. Die Dimensionen der Elementarzelle wurden mit den Diffraktometerwinkeln von 20-25 zentrierten Reflexen im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ mit kleinsten Quadrate-Verfahren verfeinert. Die Datensammlung wurde mit dem $\theta/2\theta$ -Scan-Verfahren vorgenommen und 2 Kontrollreflexe nach je 48 Intensitätsmessungen angesteuert. Aus den Intensitäten wurden unter Berücksichtigung der Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur (nur bei den Schweratomstrukturen) die Strukturfaktoren berechnet. Die Strukturen wurden mittels Patterson- bzw. Direkte Methode und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Nach Verfeinerung der Nichtwasserstoffatomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren waren die Mehrzahl der H-Atomlagen erkennbar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind den entsprechenden Tabellen bei den Strukturdiskussionen zu entnehmen.

Einzelheiten zu den Strukturlösungen sowie der vollständige Satz von Bindungsparametern, Atomkoordinaten und die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei Prof. Dr. H. Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München einzusehen.

Folgende Tabellen enthalten die wichtigsten Kenngrößen der einzelnen Strukturbestimmungen.

Verbindung	3.2	6.1	6.5	7.1	7.10
Summenformel	$C_{21}H_{21}B_5Cl_2N_6$	$C_6H_8N_5B_3S_3$	$C_{12}H_{10}B_2N_2S_2$	$C_{28}H_{20}B_2N_2P_2$	$C_{12}H_{13}B_4N_4P$
Molmasse (g/mol)	512.64	260.84	286.07	480.15	307.64
a (Å)	8.269(3)	7.475(4)	8.291(3)	16.696(2)	9.780(3)
b (Å)	10.998(6)	11.562(3)	10.186(4)	17.875(3)	10.173(3)
c (Å)	18.103(11)	20.079(5)*	10.725(3)	18.438(4)	11.292(4)
α (Grad)	76.13(4)	90	90	90	81.04(3)
β (Grad)	82.01(4)	90	105.22(3)	90	80.72(3)
γ (Grad)	79.91(4)	90	90	90	59.36(2)
V (Å ³)	1565.5(1.4)	1735.5(1.1)	873.9(5)	5502.6(1.6)	1031.7(6)
Z	2	4	2	8	2
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P1	Pnma	P2 ₁ /n	Pccn	P1
μ (cm ⁻¹)	2.26	3.89	2.79	1.71	1.26
F(000)	555.88	551.89	311.95	2031.69	1031.63
Kristallgrösse (mm)	0.40, 0.30, 0.65	0.15, 0.15, 0.30	0.10, 0.32, 0.40	0.5, 0.6, 0.8	0.55, 0.50, 0.30
Reflexbreite (Grad)	0.8	0.8	1.2	1.0	1.2
Messgeschw. (Grad/min)	4-29.3/3.5-29.3	2-29.3	2.5-29.3	2-29.3	2-29.3
Messbereich 2 θ (Grad)	2-48/2-45	2-45	2-48	2-45	2-48
reziprokes Gitter	-+h, -+k, -+l	h, k, l	h, k, -+l	h, k, l	h, -+k, -+l
gemessene Reflexe	5535	1405	1644	4205	3602
Kontrollreflexe	224	60	66	172	148
unabhängige Reflexe	2903	972	1069	2508	2523
$I > n\sigma(I)$	3	3	2.5	3	3
verfeinerte Parameter	439		124	403	304
R	0.0607		0.0460	0.0542	0.0534
R _w	0.0690		0.0451	0.0500	0.0554
g	0.00180		0.0003	0.0003	0.00051

	9.12.0	9.14.0	9.16.0	9.18.0
Summenformel	$C_{10}H_{12}B_2Fe_2N_6O_6S_2$	$C_{21}H_{33}B_3ClN_5Fe_2O_6S_2$	$C_{23}H_{50}B_3Fe_2N_6O_6S_2$	$C_{15}H_{18}BF_2NO_6S_2$
Molmasse (g/mol)	453.7	667.21	675.84	494.3
a (Å)	12.578(7)	14.083(10)	9.022(2)	8.262(4)
b (Å)	15.940(4)	15.638(6)	16.373(6)	11.276(3)
c (Å)	19.198(9)	16.229(7)	24.913(6)	13.325(4)
α (Grad)	90	109.32(3)	71.04(2)	112.17(2)
β (Grad)	101.03(4)	103.69(5)	86.85(2)	93.77(3)
γ (Grad)	90	105.35(5)	82.60(2)	99.33(3)
V (Å ³)	3778.2	3040.0	3451.1(1.6)	2163(1)
Z	8	4	4	4
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P1	P1	P2 ₁ /n
μ (cm ⁻¹)	17.72	12.12	9.97	15.05
F(000)	1823.64	1375.75	1491.71	1007.83
Kristallgrösse (mm)	0.35, 0.27, 0.37	0.15, 0.30, 0.50	0.10, 0.25, 0.50	0.12, 0.32, 0.50
Reflexbreite (Grad)	0.8	1.6	1.1	1.0
Messgeschw. (Grad/min)	2-29.3	3-29.3	2-29.3	1.5-29.3
Messbereich 2 (Grad)	2-50	2-48	3-50	2-50
reziprokes Gitter	h, k, +-]	h, -+k, -+]	h, -+k, -+]	h, -+k, -+]
gemessene Reflexe	7223	10420	13561	4268
Kontrollreflexe	312	430	558	180
unabhängige Reflexe	4929	5828	7606	3598
I > σ (I)	3	3	3	3
verfeinerte Parameter	475	739	994	351
R	0.0596	0.1178	0.0563	0.0375
R _w	0.0597	0.0955	0.0498	0.0417
g	0.00018	0.0003	0.0003	0.0003

VERSUCHE ZU KAPITEL 1

Versuch 1.1:

Darstellung von 1,2-Dibrom-1,2-di(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-diboran(4), $B_2tmp_2Br_2$, 1.2

Zu 24.7 ml (260.6 mmol) BBr_3 in 150 ml Hexan werden 10.0 ml (65.2 mmol) $B_2(OMe)_4$, gelöst in 20 ml Hexan, unter Rühren langsam zugetropft (30 min). Die stark exotherme Reaktion wird mit einem Eisbad bei RT gehalten. Aus der klaren Lösung fällt nach etwa 10 min ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Nach 3 h wird das Unlösliche abgefrittet und vom Filtrat das LM bei reduziertem Druck (10 Torr) in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Falle kondensiert. Der flüssige, farblose Rückstand wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht, um zu prüfen, ob alles BBr_3 verflüchtigt worden ist. Man erhält 2.8 g (8.1 mmol, 12%) B_2Br_4 ($^{11}B = 70.0$ ppm). Nach der Zugabe von 50 ml Hexan tropft man 2.4 g (16.2 mmol) $Litmp$, suspendiert in 50 ml Hexan, bei RT unter Rühren zu (15 min). Am nächsten Tag wird vom Unlöslichen abgetrennt, das LM im Vakuum verjagt und der ölige, orangegefärbte Rückstand in einer Feststoffbrücke destilliert. Man erhält bei $58-74^\circ C/10^{-2}$ Torr 5 Tropfen $tmpBBr_2$ als farblosen Feststoff. Als bei $200^\circ C$ Ölbadtemperatur noch immer kein 1.2 destillierte wurde, das Erhitzen abgebrochen.

Der Versuch, den orangen, zähen Destillationsrückstand aus Pentan zu kristallisieren, schlug fehl. Der Rückstand besteht aus praktisch 3.0 g reinem 1.2 (6.4 mmol, 79% bezogen auf B_2Br_4 , 10% bezogen auf $B_2(OMe)_4$).

$C_{18}H_{36}B_2Br_2N_2$ (461.93)

ber. C 46.80 H 7.86 N 6.06

gef. C 46.37 H 7.66 N 5.89

Molmasse: 462 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{79}Br)

Spektroskopisch Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

Versuch 1.2:

Darstellung von 1-Chlor-2-tert.-butylamino-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4), $B_2(NMe_2)_2Cl(NH^tBu)$, 1.3

Zu 32.3 ml (193.0 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ in 50 ml Hexan tropft man 15.5 g (193.0 mmol) $LiNH^tBu$, suspendiert in 200 ml Hexan unter starkem Rühren in 30 min zu. Die exotherme Reaktion wird mit einem Wasserbad bei RT gehalten. Nach 1 h wird vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum verjagt. Die Destillation bei $45-48^\circ C/10^{-2}$ Torr ergab 26.9 g (123.7 mmol, 64%) 1.3 als farblose Flüssigkeit.

Ein andere Umsetzung mit 56.5 g (312.9 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ und 25.0 g (315.5 mmol) $LiNH^tBu$ lieferte bei $73-83^\circ C/5$ Torr 60.3 g (277.5 mmol, 89%) 1.3.

$C_8H_{22}B_2ClN_3$ (217.36)

ber. C 44.21 H 10.20 N 19.33

gef. C 44.51 H 10.08 N 20.11

Molmasse: 217 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

Versuch 1.3:

Darstellung von 1,2-Di(tert.-butylamino)-1,2-bis(dimethylamino)-diboran(4), $B_2(NH^tBu)_2(NMe_2)_2$, 1.4

Zu 5.7 ml (33.9 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ in 25 ml Hexan werden 5.36 g (67.8 mmol) $LiNH^tBu$, suspendiert in 50 ml Hexan, in 15 min unter Rühren bei RT zugetropft. Nachdem über Nacht unter Rückfluss gehalten wurde, kann vom Unlöslichen abgetrennt werden. Das LM wird im Vakuum verjagt und der flüssige Rückstand destilliert. Man erhielt bei $52-53^\circ C/10^{-2}$ Torr 6.2 g (24.3 mmol, 72%) 1.4 als farblose, viskose Flüssigkeit.

$C_{12}H_{32}B_2N_4$ (254.04)

ber. C 56.74 H 12.70 N 22.05

gef. C 57.73 H 13.07 N 22.23

Molmasse: 254 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

Versuch 1.4:

Darstellung von 1-Tert.-butyl-2-tert.-butylamino-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4), $B_2(NMe_2)_2^tBu(NH^tBu)$, 1.6

Zu 6.6 g (30.4 mmol) $B_2(NMe_2)ClN(H^tBu)$, 1.3, in 10 ml Pentan werden unter Rühren 19.5 ml (30.4 mmol) einer 1.56M Lösung von Li^tBu in Pentan zugetropft (10 min). Die stark exotherme Reaktion wird mit einem Wasserbad bei RT gehalten. Nach 8 d wird vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Falle kondensiert. Die Destillation des öli-

gen Rückstands lieferte bei 34-35°C/10⁻² Torr 2.8 g (11.7 mmol, 39%) 1.6 als farblosen Feststoff vom Schmp. 95-98°C.

C₁₂H₃₁B₂N₃ (239.02)

ber. C 60.30 H 13.07 N 17.58

gef. C 59.70 H 12.78 N 17.23

Molmasse: 239 (massenspektroskopisch; ¹¹B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

Versuche 1.5-1.7:

Darstellung von Tert.-butylamino-tris(dimethylamino)diboran(4), B₂(NMe₂)₃(NH^tBu), 1.7

a) Umsetzung von B₂(NMe₂)₂Cl(NH^tBu), 1.3, mit LiN(SiMe₃)^tBu

Zu 13.5 g (62.0 mmol) B₂(NMe₂)₂Cl(NH^tBu) in 20 ml Hexan werden unter Rühren bei RT in 15 min 9.4 g (62.0 mmol) LiN(SiMe₃)^tBu, suspendiert in 40 ml Hexan, zugetropft. Nach 2 d Erhitzen unter Rückfluss wird vom farblosen Niederschlag abgefrittet und das LM sowie HN(SiMe₃)^tBu im Vakuum verjagt. Die Destillation des öligen Rückstands ergab bei 44-50°C/10⁻² Torr als flüchtigste Fraktion 1.7 g (7.5 mmol, 12%) 1.7. Eine Redestillation des viskosen Rückstands lieferte eine Fraktion bei 74-84°C/10⁻² Torr und eine zweite Fraktion bei 107-08°C/10⁻² Torr. Beide Fraktionen erweisen sich bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung als uneinheitlich. Als Destillationsrückstand erhält man ein braunes Öl, das glasartig erstarrt - ein Hinweis auf das Vorliegen von Polyboran-Verbindungen.

$C_{10}H_{28}B_2N_4$ (225.89)

ber. C 53.15 H 12.49 N 24.79

gef. C 53.55 H 12.14 N 24.84

Molmasse: 256 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

b) Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2Cl(NH^tBu)$, 1.3, mit Litmp

Zu 6.3 g (29.0 mmol) 1.3 in 10 ml Hexan wird eine Suspension von 4.4 g (29.6 mmol) Litmp in 25 ml Hexan unter Rühren bei RT in 10 min zugetropft und anschliessend 2 d unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abfiltrieren von einem farblosen Niederschlag wird vom Filtrat das LM im Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert. Die Destillation des flüssigen, farblosen Rückstands lieferte als 1.Fraktion bei 58.5°C/20 Torr 2.1 g (15.1 mmol, 51%) tmpH (^{13}C = 49.6 C1,5; 38.8 C2,4; 32.2 C6,7; 18.8 C3). Die 2.Fraktion bei 42°C/10⁻² Torr bestand aus 0.4 g (1.8 mmol, 6%) 1.7 und die 3.Fraktion bei 70 -105°C/10⁻² Torr aus 2.3 g eines NMR-spektroskopisch nicht interpretierbaren Substanzgemisches.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

c) Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2Cl(NH^tBu)$, 1.3, mit LiNMe₂

Zu 10.0 ml (43.5 mmol) 1.3 in 30 ml Hexan werden bei RT unter Rühren in 10 min 2.2 g (43.5 mmol) LiNMe₂, suspendiert in 30 ml Hexan, zugetropft und 2 d unter Rückfluss gehalten. Nach dem

Abtrennen des Unlöslichen wird das LM im Vakuum verjagt und der farblose, viskose Rückstand destilliert. Man erhielt bei 44-45°C/10⁻² Torr 8.9 g 1.7, das mit wenig 1.1, 1.4 und Edukt, 1.3 verunreinigt ist.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.1, Seite 11

Versuch 1.8:

Darstellung von 1-Brom-1,2-tert.-butyl-2-tert.-butylamino-diboran(4), B₂^tBu₂(NH^tBu)Br, 1.8

Zu 1.8 g (6.2 mmol) frisch bereitetem B₂Br₂^tBu₂ in 50 ml Hexan wird bei RT unter Rühren eine Suspension von 0.5 g (6.2 mmol) LiNH^tBu in 30 ml Hexan zugetropft (15 min), wobei sich das Gemisch leicht erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird vom farblosen Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat das LM im Vakuum verjagt. Man erhielt 1.5 g (5.2 mmol, 85%) 1.8 als gelbe, viskose Flüssigkeit. Eine Destillation wurde wegen der erwarteten Disproportionierung von 1.8 in der Wärme nicht durchgeführt.

C₁₂H₂₈B₂BrN (287.89)

ber. C 50.07 H 9.80 N 4.87

gef. C 49.58 H 9.71 N 4.63

Molmasse: 288 (massenspektroskopisch; ¹¹B, ⁷⁹Br)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.2, Seite 12

Versuch 1.9:

Umsetzung von $B_2^tBu_2(Br)NH^tBu$, 1.8, mit $LiN(SiMe_3)^tBu$

Zu 1.0 g (3.5 mmol) 1.8 in 50 ml Hexan wird eine Suspension von 0.7 g (6.2 mmol) $LiN(SiMe_3)^tBu$ in 15 ml Hexan unter Rühren bei RT in 30 min zugetropft. Nach 7 d wird vom Unlöslichen abgefrittet und vom Filtrat das LM im Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert. Die Destillation des farblosen, flüssigen Rückstands bei $41^\circ C/10^{-2}$ Torr lieferte 0.8 g (2.8 mmol, 79%) Edukt, 1.8.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.2, Seite 12

Versuch 1.10:

Umsetzung von $B_2Br_2^tBu_2$, 1.11, mit $^tBuN(SnMe_3)_2$

Zu 7.4 g (25.0 mmol) frisch bereitetem $B_2Br_2^tBu_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 werden 7.8 ml (25.3 mmol) $^tBuN(SnMe_3)_2$, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, unter Rühren bei $-78^\circ C$ in 15 min zugetropft. Nach Rühren über Nacht wird das LM im Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert und der verbleibende, farblose, flüssige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält ein 1:1 Gemisch an $B_2^tBu_2(Br)Me$, 1.9 und $^tBuN(SnMe_3)(SnMe_2Br)$. Die Destillation lieferte eine Fraktion bei $30-34^\circ C/10^{-2}$ Torr bei einer Ölbadtemperatur von $50-60^\circ C$. Diese enthält, NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen, 1.9 und monobromiertes Distannylamin sowie $B_2^tBu_2Me_2$, 1.10 und $^tBuN(SnMe_2Br)_2$. Die Produktverteilung von 1.9:1.10 beträgt etwa 2:1. Bei Erhöhung der Ölbadtemperatur auf $80^\circ C$ schied sich in der Vorlage ein grauer Niederschlag ab (vermutlich elementares Sn).

NMR-spektroskopische Daten: 1.9 und 1.10 in Tabelle 1.2, Seite 12
 ^{13}C -NMR-Daten der Distannylamine in C_6D_6 : $^t\text{BuN}(\text{SnMe}_3)(\text{SnMe}_2\text{Br}) =$
 36.5 CMe_3 , $6.7 \text{ SnMe}_2\text{Br}$, -0.3 SnMe_3 ; $^t\text{BuN}(\text{SnMe}_2\text{Br})_2 = 36.5 \text{ CMe}_3$,
 $7.3 \text{ SnMe}_2\text{Br}$; $^t\text{BuN}(\text{SnMe}_3)_2 = 57.2 \text{ CMe}_3$, 37.0 CMe_3 , -0.5 SnMe_3

Versuch 1.11:

Darstellung von 1-Brom-1,2-di(tert.-butyl)-2-methyldiboran(4),
 $\text{B}_2^t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{Br}$, 1.9

Zu 3.4 g (11.6 mmol) $\text{B}_2\text{Br}_2^t\text{Bu}_2$ in 50 ml Hexan werden bei -78°C
7.0 ml (11.6 mmol) einer 1.66M Lösung von LiMe in Et_2O in 5 min
unter Rühren zugetropft. Die Lösung trübt sich und es fällt ein
farbloser Niederschlag aus. Nach Erwärmen auf RT (30 min) wird
noch 3 h gerührt, anschliessend der Niederschlag abgefrittet und
vom Filtrat das Hexan bei reduziertem Druck (20 Torr) in eine
Kühlfalle kondensiert. Zurück blieben 2.3 g (10.0 mmol, 86%) 1.9
als farblose Flüssigkeit.

Eine Analyse wurde wegen der extremen Hydrolyse- und Oxidations-
empfindlichkeit von 1.9 nicht durchgeführt.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.2, Seite 12

Versuch 1.12:

Darstellung von 1,2-Di(tert.-butyl)-1,2-dimethyldiboran(4),
 $B_2^tBu_2Me_2$, 1.10

Zu 3.8 g (12.7 mmol) $B_2^tBu_2Br_2$ in 50 ml Hexan werden bei $-78^\circ C$ 15.3 ml (25.4 mmol) einer 1.66M Lösung von LiMe in Et_2O in 10 min unter Rühren zugetropft. Es entsteht ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der nach 20 min, beim Erwärmen auf RT, weniger und feiner wird. Nach 4 h wird vom Unlöslichen abgetrennt und vom Filtrat bei 50 Torr das LM in eine Kühlfalle kondensiert. Die zurückbleibende, farblose Flüssigkeit wird im Vakuum in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Falle kondensiert. Der Destillationskolben wird dabei vorsichtig auf etwa $50^\circ C$ erwärmt. Man erhält 1.3 g (7.8 mmol, 62%) 1.10 als farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank bei $-10^\circ C$ zu einem Feststoff erstarrt.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 1.2, Seite 12

VERSUCHE ZU KAPITEL 2

Sicherheitshinweise für die Enthalogenisierungs-Reaktionen

Bei der Enthalogenisierung von Halogenboranen mit K/Na-Legierung ist äußerste Vorsicht angebracht. Eine sichere Durchführung ist nur dann gewährleistet, wenn maximal 100 ml Edukt in einem 2l Kolben mit großen Schliffen (NS 29) und einem Dimrothkühler, versehen mit einer Metallschlange sowie einem mechanischem KPG-Rührwerk (die große Menge anfallenden Salzes kann nicht mehr von einem Magnetrührer bewegt werden) zur Reaktion gebracht werden. Die Umsetzung ist stark exotherm, was zu einem heftigen Aufsieden des LMs Pentan führt. Mit maximal einem Drittel des Eduktes wird die Reaktion gestartet. Da eine Latenzzeit von 2 bis 4 h bis zum Start der Reaktion vergehen kann, darf während dieser Zeit der Ansatz nicht unbeaufsichtigt gelassen werden.

Versuch 2.1:

Darstellung von Pentakis(dimethylamino)triboran(5), $B_3(NMe_2)_5$,
2.4

Zu 50.0 ml (895.0 mmol K) einer $K_{2.8}$ /Na-Legierung in 400 ml Pentan gibt man unter starkem Rühren bei RT als Startmittel zunächst 30 ml einer Mischung von 85.2 g (364.5 mmol) $B_2(NMe_2)_3Br$ und 71.7 g (401.0 mmol) $BrB(NMe_2)_2$. Nach etwa 30 min springt die stark exotherme Reaktion an, erkennbar an der tiefen Blaufärbung und am raschen Erwärmen der Lösung zum Rückfluss. Der Rest der

Halogenboranmischung wird nach Abklingen der Reaktion so zuge-
tropft, dass das Gemisch unter Rückfluss bleibt (2 h). Über Nacht
wird bei RT gerührt, anschliessend von einem grauen Niederschlag
mit einer G4-Fritte abgefrittet (KBr, NaBr, nicht umgesetzte
K/Na-Legierung) und vom hellbraunen Filtrat das LM bei reduzier-
tem Druck abkondensiert (10 Torr). Die fraktionierende Destil-
lation des braunen, öligen Rückstands ergab 11.5 g (58.0 mmol)
 $B_2(NMe_2)_4$ bei $48-54^\circ C/10^{-2}$ Torr und 14.1 g (55.6 mmol, 15%)
 $B_3(NMe_2)_5$ bei $87-99^\circ C/10^{-2}$ Torr als farblose, viskose Flüssig-
keit. Die höheren Polyborane, $B_n(NMe_2)_{n+2}$ ($n \geq 4$), verbleiben im
rotbraunen Destillationsrückstand.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 2.1, Seite 20

Versuch 2.2:

Darstellung von 1,3-Dibrom-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5),
 $B_3(NMe_2)_3Br_2$, 2.5

Zu 11.6 g (46.0 mmol) $B_3(NMe_2)_5$ in 40 ml Hexan tropft man bei RT
unter Rühren 8.8 ml (92.0 mmol) $MeBBBr_2$ in 10 ml Hexan. Die exo-
therme Reaktion wird durch Kühlen mit einem Wasserbad bei RT
gehalten. Nach Rühren über Nacht wird LM und $MeB(Br)NMe_2$ ($^{11}B =$
37.8 ppm, Sdp. $42^\circ C/22$ Torr) im Vakuum abkondensiert. Die Destil-
lation des gelben, zähen Rückstands in einer Feststoffbrücke
führte zu 6.8 g (21.0 mmol, 46%) $B_3(NMe_2)_3Br_2$ bei einem Sdp. von
 $80-90^\circ C/10^{-2}$ Torr als farblosen Feststoff. Umkristallisieren aus
Pentan ergibt kristallines 2.5 vom Schmp. $93-95^\circ C$.

$C_6H_{18}B_3Br_2N_3$ (324.47)

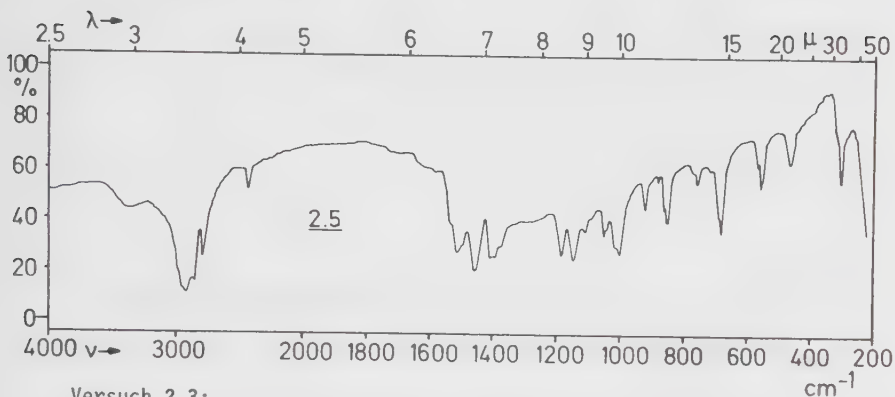
ber. C 22.21 H 5.59 N 12.95

gef. C 22.33 H 6.00 N 12.52

Molmasse: 325 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{79}Br)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 2.1, Seite 20

IR in Nujol:



Versuch 2.3:

Darstellung von Hexakis(dimethylamino)tetraboran(6), $B_4(NMe_2)_6$,
2.6

Von 62.3 g (266.6 mmol) $B_2(NMe_2)_2Br$ werden 20 ml in 30 min unter starkem Rühren bei RT zu einer Suspension von 20 ml (360 mmol K) einer $K_{2.8}/Na$ -Legierung in 250 ml Pentan getropft. Nach etwa 3 h springt die exotherme Reaktion an, wodurch das LM zu heftigem Rückfluss kommt. Die graue Suspension färbt sich dabei dunkelblau. Das restliche Edukt wird in 20 min so zugetropft, dass die Reaktionsmischung unter ständigem Rückfluss bleibt. Nach dem Rühren über Nacht frittet man vom graublauen Niederschlag ab (KBr , $NaBr$, überschüssige K/Na -Legierung) und entfernt das LM im Vakuum. Die fraktionierte Destillation des viskosen, braunen

Rückstands in einer Feststoffbrücke ergab 1.0 g Vorlauf (5.0 mmol $B_2(NMe_2)_4$ bei $40-50^\circ C/10^{-2}$ Torr) und als Hauptfraktion 14.1 g (45.9 mmol, 34%) $B_4(NMe_2)_6$ bei $92-100^\circ C/10^{-2}$ Torr. 2.6 geht am Anfang der Destillation als ölige Flüssigkeit, und gegen Ende, als farbloser Feststoff über.

Ein Parallelversuch mit der gleichen Menge an $B_2(NMe_2)_3Cl$ führte zu 9.9 g (28.4 mmol) $B_2(NMe_2)_4$ im Vorlauf, sowie zu 8.7 g (28.4 mmol, 24%) $B_4(NMe_2)_6$ als wachsartigem Feststoff.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 2.1, Seite 20

Versuch 2.4:

Darstellung von 1,4-Dibrom-1,2,3,4-tetrakis(dimethylamino)tetraboran(6), $B_4Br_2(NMe_2)_4$, 2.8

Zu 11.6 ml (37.6 mmol) $B_4(NMe_2)_6$ in einem LM-Gemisch von 75 ml Pentan und 25 ml Benzol werden bei RT unter Rühren in 10 min 3.6 ml (37.6 mmol) BBr_3 getropft. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der sich im Laufe von 4 h wieder auflöst. Nach dem Abkondensieren der LM im Vakuum wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält als Vorlauf $BrB(NMe_2)_2$ ($^{11}B = 28.2$ ppm) und bei $115-17^\circ C/10^{-2}$ Torr 8.2 g (21.5 mmol, 57%) $B_4(NMe_2)_4Br_2$ als viskose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen durchkristallisiert.

$C_8H_{24}B_4Br_2N_4$ (379.36)

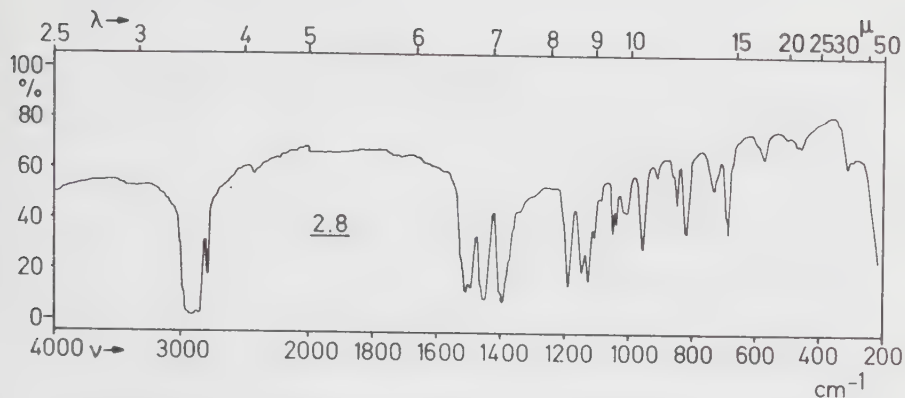
ber. C 25.33 H 6.38 N 14.77

gef. C 25.06 H 6.57 N 14.70

Molmasse: 380 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{79}Br)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 2.1, Seite 20

IR-Spektrum in Nujol:



Versuch 2.5:

Darstellung von 1,4-Dichlor-1,2,3,4-tetrakis(dimethylamino)tetraboran(6), $B_4Cl_2(NMe_2)_4$, 2.7

Zu 16.8 g (54.6 mmol) $B_4(NMe_2)_6$ in 100 ml Pentan kondensiert man 4.7 ml (54.6 mmol) BCl_3 mit Hilfe eines Trockeneiskühlers. Die exotherme Reaktion wird mit einem Wasserbad bei RT gehalten. Nach Rühren über Nacht wird das LM bei reduziertem Druck (10 Torr) verjagt. Die fraktionierte Destillation lieferte als Vorlauf $ClB(NMe_2)_2$ ($^{11}B = 27.9$ ppm) und 13.0 g (44.9 mmol, 82%) $B_4Cl_2(NMe_2)_4$ als Hauptfraktion bei 101-11°C/10⁻² Torr. 2.7 ist eine farblose, viskose Flüssigkeit, die langsam durchkristallisiert.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 2.1, Seite 20

Versuche zu Kapitel 3

Versuch 3.1:

Darstellung von [Brom(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl](brom-diethylaminoboryl)tert.-butylamin, 3.1

Zu 1.7 g (7.0 mmol) Et_2NBBR_2 in 20 ml Hexan tropft man bei RT unter Rühren 9.8 ml (7.0 mmol) einer 0.72M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan. Nach 3 d wird die Reaktionslösung zur Kristallisation im Kühlschrank auf -10°C abgekühlt. Man erhielt 2.7 g (5.8 mmol) farbloses, kristallines 3.1 in 82-proz. Ausbeute vom Schmp. $97-99^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_3$ (464.93)

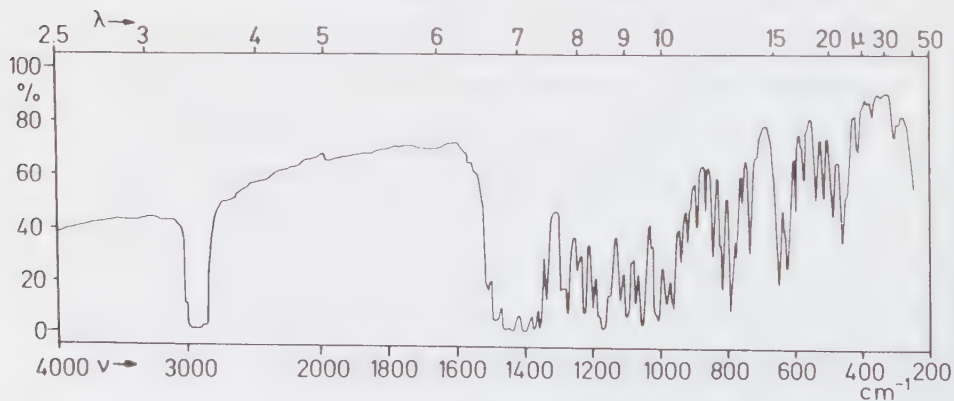
ber. C 43.92 H 8.02 N 9.04

gef. C 43.69 H 7.84 N 8.77

Molmasse: 465 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{79}Br)

Spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30 und 31

IR-Spektrum von 3.1 in Nujol:



Versuch 3.2:

Darstellung von [Brom(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl](brom-diisopropylaminoboryl)tert.-butylamin, 3.2

Zu 1.9 ml (9.2 mmol) $i\text{Pr}_2\text{NBBr}_2$ in 30 ml Pentan werden unter Rühren bei RT in 5 min 11.5 ml (9.2 mmol) einer 0.8M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan getropft. ^{11}B -NMR-spektroskopisch ist die Reaktion nach 3 h beendet. Über Nacht kristallisieren in der Kälte (-10°C) 3.4 g (6.8 mmol, 74%) 3.2 in farblosen, feinen Nadelbüscheln aus. 3.2 hat einen Schmp. von $131\text{--}133^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_3$ (492.99)

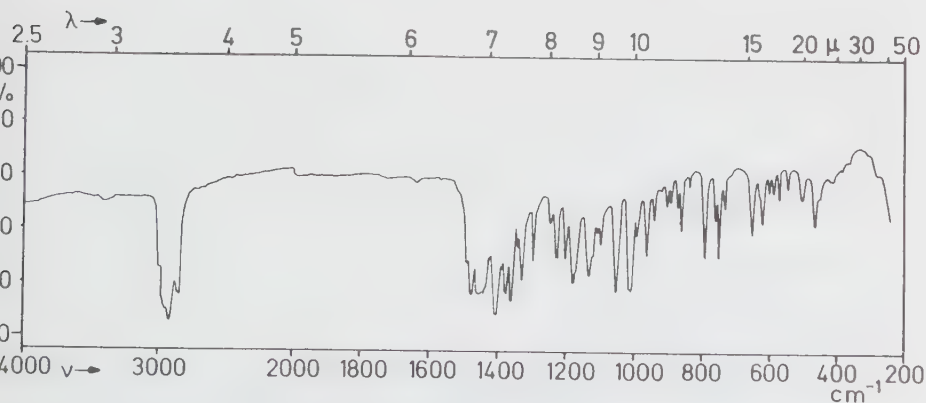
ber. C 46.29 H 8.38 N 8.52

gef. C 45.61 H 8.52 N 8.44

Molmasse: 493 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{79}Br)

Spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30 und 31

IR-Spektrum von 3.2 in Nujol:



Versuch 3.3:

Versuch der Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2(^tBu)Cl$ mit $tmpB=N^tBu$

1.4 g (6.7 mmol) $B_2(NMe_2)_2(^tBu)Cl$ in 5 ml Hexan und 11.6 ml (6.7 mmol) einer 0.78M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan werden bei RT gerührt. Die Reaktion wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Da nach vier Monaten ausser einer Dimerisierung von $tmpB=N^tBu$ zu $(tmpB=N^tBu)_2$ keine Umsetzung stattgefunden hat, wird der Ansatz verworfen.

^{11}B -NMR-spektroskopische Daten in Hexan: 4.7 ppm $tmpB=N^tBu$; 36.1 ppm $(tmpB=N^tBu)_2$; 49.4 und 43.5 ppm $B_2(NMe_2)_2(^tBu)Cl$.

Versuch 3.4:

Umsetzung von $B_2(OMe)_4$ mit $tmpB=N^tBu$ zu 3.4

Zu 15.3 ml (6.6 mmol) einer 0.43M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan werden 1.0 ml (6.6 mmol) $B_2(OMe)_4$ in 10 ml Pentan bei RT zuge-
tropft und über Nacht gerührt. Nach dem Verjagen der LM im Vakuum erhält man ein farbloses Öl, das langsam durchkristallisiert. Umlösen aus Pentan liefert 1.8 g (4.8 mmol, 73%) farbloses, kristallines 3.4 vom Schmp. 65-67°C.

$C_{17}H_{39}B_3N_2O_4$ (367.94)

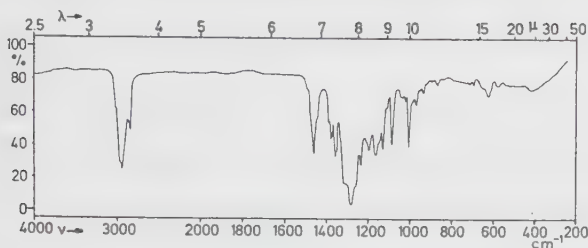
ber. C 55.49 H 10.68 N 7.61

gef. C 54.01 H 10.68 N 7.61

Molmasse: 368 (massenspektroskopisch; ^{11}B)

Spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30 und 31

IR-Spektrum von 3.4 in Nujol:



Versuch 3.5:

Umsetzung von $B_2(OMe)_4$ mit zwei Äquivalenten $tmpB=N^tBu$ zu 3.5

Zu 10.0 ml (10.0 mmol) einer 1.0M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan werden 0.8 ml (5.0 mmol) $B_2(OMe)_4$ zupipettiert und die Mischung 6 d bei RT gerührt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abgefrittet und im Vakuum getrocknet (1 h) wird. Man erhält 1.7 g (3.0 mmol, 60%) 3.5 als farblores Pulver vom Schmp. 135-37°C.

$C_{30}H_{66}B_4N_4O_4$ (590.13)

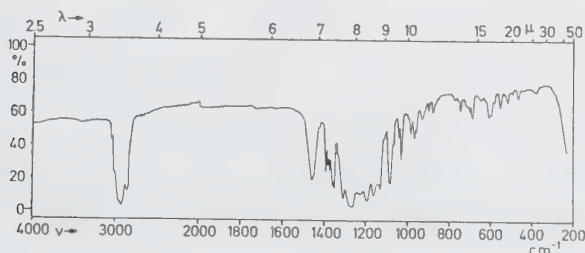
ber. C 61.06 H 11.27 N 9.49

gef. C 61.27 H 11.57 N 9.50

Molmasse: 590 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30 und 31

IR-Spektrum von 3.5 in Nujol:



Versuch 3.6:

Darstellung von Tert.-butyl(trimethylsilyl)amino-trimethoxydiboran(4), 3.10

Zu 2.6 g (15.0 mmol) $B_2(OMe)_4$ in 10 ml Benzol werden 5.9 g (38.8 mmol) $LiN(tBu)SiMe_3$ in 25 ml Benzol bei RT in 15 min zugetropft und 3 d gerührt. Nach dem Verjagen des LMs im Vakuum wird der zähe Rückstand unter Rühren mit 50 ml Pentan versetzt und danach ein farbloser Niederschlag ($LiOMe$ und nicht umgesetztes $LiN(tBu)SiMe_3$) abgefrittet. Pentan verjagt man aus dem Filtrat im Vakuum. Die Destillation des Rückstands liefert bei $42^\circ C/10^{-2}$ Torr 1.8 g (6.8 mmol, 46%) 3.10 als farblose, viskose Flüssigkeit.

$C_{10}H_{27}B_2NO_3Si$ (259.04)

ber. C 46.37 H 10.51 N 5.41

gef. C 46.05 H 9.81 N 6.02

Molmasse: 259 (massenspektroskopisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30, 31

Versuch 3.7:

Umsetzung von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit $tmpB=N^tBu$ zu 3.6

Zu 8.5 ml (5.0 mmol) einer 0.59M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan werden unter Rühren bei RT 0.8 ml (5.0 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ in 10 ml Hexan zugetropft. Nach 30 min ist die Reaktion laut ^{11}B -NMR-Spektrum beendet. Das LM wird im Vakuum verflüchtigt und der Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur der Destillation

unterzogen. Man erhält bei 50-60°C/10⁻² Torr (Ölbad 180-200°C) 0.8 g (2.0 mmol, 40%) 3.6 als farblose, harzartige Flüssigkeit.

C₁₇H₃₉N₄B₃Cl₂ (402.87)

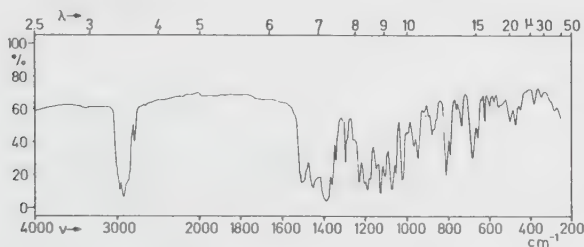
ber. C 50.68 H 9.76 N 13.91

gef. C 50.94 H 9.49 N 13.80

Molmasse: 403 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ³⁵Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30, 31

IR-Spektrum von 3.6 in Nujol:



Versuch 3.8:

Umsetzung von B₂Br₂(NMe₂)₂ mit tmpB=N^tBu zu 3.7

Zu 19.9 ml (20.9 mmol) einer 1M Lösung von tmpB=N^tBu in Hexan pipettiert man bei RT 5.0 ml (20.9 mmol) B₂Br₂(NMe₂)₂ und lässt 1 h Rühren. Durch Abkühlen auf -10°C erhält man über Nacht 8.4 g (17.1 mmol, 82%) kristallines 3.7 vom Schmp. 105-07°C.

C₁₇H₃₉B₃Br₂N₄ (491.77)

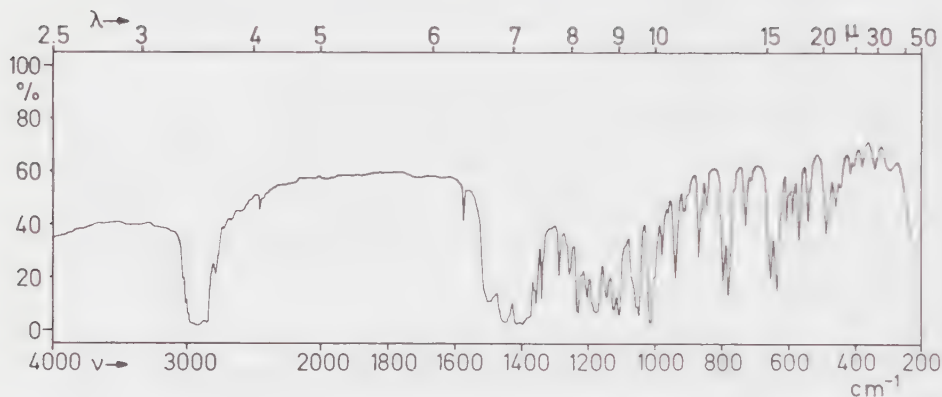
ber. C 41.52 H 7.99 N 11.39

gef. C 41.67 H 8.09 N 11.35

Molmasse: 492 (massenspektrometrisch; ¹¹B, ⁷⁹Br)

Spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30, 31

IR-Spektrum von 3.7 in Nujol:



Versuch 3.9:

Umsetzung von $B_2Br_2(NMe_2)_2$ mit zwei Äquivalenten $tmpB=N^tBu$

Zu 1.0 ml (5.6 mmol) $B_2Br_2(NMe_2)_2$ in 5 ml Pentan pipettiert man unter Rühren bei RT 10.7 ml (11.3 mmol) einer 1.1M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan. Nach 10 d wird vom entstandenen Niederschlag abgefrittet. Man erhält 1.7 g (3.4 mmol, 61%) 3.7 als farbloses Pulver vom Schmp. 103-05°C. Im Filtrat verbleibt das überschüssige $tmpB=N^tBu$ (^{11}B = 4.4 ppm).

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30, 31

Versuch 3.10:

Umsetzung von $B_4(NMe_2)_4Cl_2$ mit $tmpB=N^tBu$ zu 3.9

Zu 3.0 g (10.4 mmol) $B_4(NMe_2)_4Cl_2$ in 10 ml Hexan pipettiert man 20.9 ml (10.4 mmol) einer 0.5M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan und lässt 10 d bei RT Rühren. Das LM wird im Vakuum verjagt und der Rückstand aus 10 ml Hexan umkristallisiert. Bei $-10^\circ C$ erhält man 4.2 g (8.1 mmol, 78%) 3.9 in dicken, farblosen Nadeln vom Schmp. $118-21^\circ C$.

$C_{21}H_{51}B_5Cl_2N_6$ (512.64)

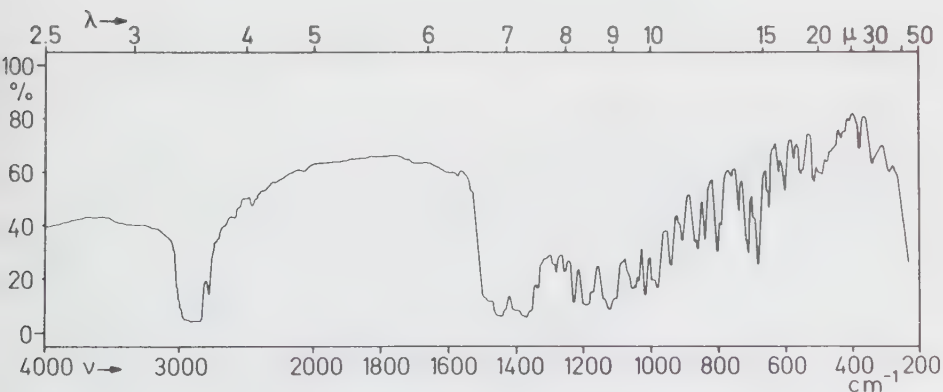
ber. C 49.20 H 10.03 N 16.39

gef. C 49.62 H 10.04 N 15.90

Molmasse: 513 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

Spektroskopische Daten: Tabellen 3.1 und 3.2, Seiten 30, 31

IR-Spektrum von 3.9 in Nujol:



VERSUCHE ZU KAPITEL 4

Versuch 4.1:

Darstellung von 1-Tert.-butyl-2-diethylamino-3-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.2.3-azadiboriridin, 4.3

Zu 70.0 ml (41.0 mmol) einer 0.6M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan werden bei RT unter Rühren 6.0 ml (40.0 mmol) $\text{Et}_2\text{NBBBr}_2$ in 80 ml Hexan zugetropft (30 min). Nach 3 h pipettiert man 7.0 ml $\text{K}_{2.8}/\text{Na}$ -Legierung (126.0 mmol K) zu. Die graue Suspension wird über Nacht dunkelblau. Der blaugraue Niederschlag wird nach 4 d Rühren abgefrittet (KBr, NaBr, nicht umgesetzte Legierung) und vom braunen Filtrat das LM im Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Die Destillation des dunkelbraunen Rückstands ergibt •bei $86-88^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.5 g (16.3 mmol, 21%) 4.3 als farblose, viskose Flüssigkeit. Zurück bleibt ein dunkelrotbrauner Rückstand, der glasartig erstarrt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_3$ (305.13)

ber. C 66.92 H 12.22 N 13.77

gef. C 66.67 H 12.69 N 13.84

Molmasse: 305 (massenspektroskopisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 4.1 und 4.2, Seite 44

Versuch 4.2:

Darstellung von 1-Tert.-butyl-2-diisopropylamino-3-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.2.3-azadiboriridin, 4.2

Zu 12.5 ml (10.0 mmol) einer 0.8M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan pipettiert man bei RT 2.0 ml (10.0 mmol) $\text{iPr}_2\text{NBBBr}_2$. Nach 5 min erstarrt die Reaktionslösung kristallartig. Dieser wird in 50 ml Pentan gelöst und mit 2.0 ml (36.0 mmol K) einer $\text{K}_{2.8}/\text{Na}$ -Legierung versetzt. Nach 3 d Rühren frittet man von einem grau-blauen Niederschlag ab (KBr, NaBr, nicht umgesetzte Legierung) und verjagt vom Filtrat die LM im Vakuum. Die Destillation des Rückstands ergibt bei $108^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.2 g (3.7 mmol, 37%) des Azadiboriridin 4.2 als farblose, viskose Flüssigkeit.

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{N}_3$ (333.18)

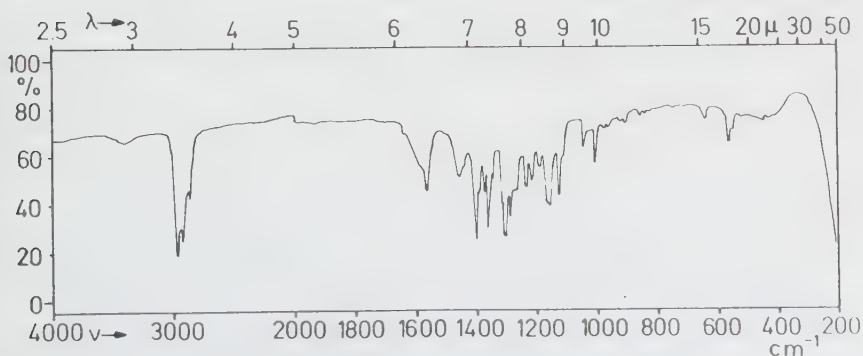
ber. C 68.49 H 12.40 N 12.61

gef. C 68.17 H 11.96 N 12.80

Molmasse: 333 (massenspektroskopisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 4.1 und 4.2, Seite 44

IR-Spektrum:



Versuche 4.3 und 4.4:

Darstellung von 1-Tert.-butyl-2,3-bis(dimethylamino)-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1,2,3,4-azatriboretidin, 4.4 a) durch Enthalo-genierung von 3.7:

Zu 4.9 ml (3.4 mmol) einer 0.7M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan tropft man bei RT 0.6 ml (3.4 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 10 ml Pentan. Nach 1 h gibt man 1.0 ml (18.0 mmol K) einer $\text{K}_{2.8}/\text{Na}$ -Legierung zu der Reaktionslösung. Der entstandene, graublaue Niederschlag wird nach 4 d abgefrittet und vom gelben Filtrat die LM im Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Der Versuch, das zurückbleibende, gelbe, viskose Öl aus Pentan zu kristallisieren, liefert nur wenig farblosen, kristallinen Feststoff, der NMR-spektroskopisch als das Dimere des Amino(imino)borans, $(\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu})_2$, identifiziert wurde (^{11}B in $\text{C}_6\text{H}_6 = 35.3$ ppm, ^1H in $\text{C}_6\text{H}_6 = 1:51 \text{ H6,7; } 1.47 \text{ CMe}_3$). Auch das Massenspektrum ($M^+ = 444$) zeigt als Nebenprodukt das $(\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu})_2$. Die Destillation des gelben Rückstands bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr (190°C Ölbadtemperatur) ergibt kein NMR-spektroskopisch und analytisch reines Produkt.

Molmasse: 332 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: $^{11}\text{B}(\text{Pentan}) = 47.9, 38.2$; $^1\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6) = 3.02, 3.00, 2.86 \text{ NMe}_2$ im Verhältnis 1:1:2, $1.38 \text{ CMe}_3, 1.46 \text{ H6,7}$

b) durch Enthalogenie von 3.8:

Zu 1.7 g (6.3 mmol) $B_2Br_2(NMe_2)_2$ pipettiert man 8.0 ml (6.3 mmol) einer 0.8M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan. Nach 2 h Rühren bei RT werden 2.0 ml (36.0 mmol K) einer $K_{2.8}/Na$ -Legierung zugegeben. Am nächsten Tag wird von einem grauen Niederschlag abgefrittet (KBr, NaBr, nicht umgesetzte Legierung) und das Filtrat auf 5 ml Lösungsmenge eingeeengt. Die Kristallisation bei $-10^\circ C$ führt zu einer kleinen Menge eines farblosen Feststoffs, der NMR-spektroskopisch als $(tmpB=N^tBu)_2$, charakterisiert wird (^{11}B in C_6H_6 = 35.0 ppm, 1H in C_6H_6 = 1.51, 1.47 ppm, ^{13}C in C_6D_6 = 51.7, 38.5, 34.4, 30.9, 18.9). Entfernt man vom Filtrat im Vakuum alles Flüchtige, so bleibt eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit zurück. Bei der Vakuumdestillation zersetzt sich diese bei Ölbadtemperaturen von $> 200^\circ C$.

NMR-spektroskopische Daten: siehe Versuch 4.3

Versuch 4.5:

Versuch zur Darstellung von 1-Tert.-butyl-2,3,4,5-tetrakis(dimethylamino)-6-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.2.3.4.5.6-azapentaborin, 4.5

2.1 g (4.0 mmol) 3.9 und 1.0 ml (18.0 mmol K) einer $K_{2.8}/Na$ -Legierung werden 3 d bei RT gerührt. Nach dem Abfristen von einem grauen Niederschlag wird vom Filtrat alles Flüchtige im Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält im ^{11}B -Spektrum (LM C_6D_6) Signale bei 58.7, 36.5, 28.7 (eventuell $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$) und -0.6 ppm. Die Reinigung des gelben, viskosen Rückstands durch Umlösen aus Hexan gelingt nicht. Da das Öl auch nicht unzersetzt destilliert werden kann, wird der Versuch verworfen.

•

VERSUCHE ZU KAPITEL 5

Versuch 5.1:

Darstellung von 3-Tert.-butyl-2-dimethylamino-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-thiaazadiboretidin, 5.2

Zu 1.6 g (6.0 mmol) $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$, 6.2, in 20 ml Toluol pipettiert man bei RT unter Rühren zunächst ein Äquivalent $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ (12.0 ml einer 0.5M Lösung in Hexan), nach 4 h das zweite und nach 2 d das dritte Äquivalent Amino(imino)boran. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt zunächst die Bildung des Dithiaazatriborins 5.1 ($^{11}\text{B} = 39$ und 36 ppm im Verhältnis 1:2) an, das bei weiterer Zugabe von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ zu 5.2 abgebaut wird. Nach 5 d ist die Reaktion beendet. Die LM werden im Vakuum verjagt. Man erhält 5.1 g (15.0 mmol, 83%) 5.2 als farblose, viskose Flüssigkeit. Eine Destillation, wird wegen der vermuteten Disproportionierung des Produktes in der Wärme, nicht durchgeführt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}$ (309.13)

ber. C 58.28 H 10.76 N 13.37

gef. C 57.92 H 10.35 N 13.21

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

Versuch 5.2:

Darstellung von 5-Tert.-butyl-2,4-bis(dimethylamino)-6-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.5.2.4.6-dithiaazatriborin, 5.1

Zu einer Lösung von 0.07 g (0.4 mmol) $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$, 6.1, in 5 ml Pentan und 5 ml Benzol tropft man bei RT 0.7 ml (0.4 mmol) einer 0.59M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan und rührt über Nacht. Nach dem Verjagen der LM im Vakuum verbleibt als Rückstand farbloses, viskoses 5.1.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{N}_4\text{S}_2$ (396.08)

ber. C 51.55 H 9.92 N 14.15

gef. C 50.79 H 9.07 N 14.31

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

.

Versuche 5.3-5.5:

Darstellung von 3-Tert.-butyl-2-diethylamino-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-thiaazadiboretidin, 5.3

a) Schwefelinsertion in 4.3:

Zu 1.3 g (4.2 mmol) 4.3 in 20 ml Toluol wird eine Suspension von 0.14 g (4.2 mmol) Schwefel in 10 ml Toluol unter Rühren bei RT in 5 min zugetropft. Der Schwefel löst sich sofort auf. Man lässt über Nacht rühren, kondensiert das LM im Vakuum ab und erhält 1.1 g (3.7 mmol, 88%) 5.3 als hellgelbes, viskoses Öl. Versuche aus Pentan oder Hexan ein kristallines Produkt zu erhalten, scheitern.

$C_{17}H_{37}B_2N_3S$ (337.19)

ber. C 60.56 H 11.06 N 12.46

gef. C 61.14 H 11.07 N 12.67

Spektroskopische Daten: Tabelle 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

b) Ringschluss von 3.1 mit Hexamethyldisilthian:

1.7 g (3.7 mmol) 3.1 und 0.7 g (3.7 mmol) $(Me_3Si)_2S$ in 40 ml Toluol werden 8 d unter Rückfluss gehalten. Nach dem Verjagen alles Flüchtigen (LM und Me_3SiBr) wird der viskose Rückstand in C_6D_6 NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Thiaazadiboretidin, 5.3 wird als Nebenprodukt $(Et_2NBS)_2$, 6.3, nachgewiesen ($^{11}B = 37$ ppm). Die Trennung des Substanzgemisches durch fraktioniertes Kristallisieren aus Pentan oder Toluol gelingt aufgrund der ähnlichen Lösungseigenschaften beider Produkte nicht.

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

c) Umsetzung von $(Et_2NBS)_2$ mit $tmpB=N^tBu$:

Zu einer Suspension von 0.8 g (3.5 mmol) $(Et_2NBS)_2$, 6.3, in 15 ml Benzol werden 11.0 ml (7.0 mmol) einer 0.63M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan zugetropft. Nach 30 min klärt die Reaktionslösung auf. Nach 1 d Rühren bei RT werden die LM im Vakuum verjagt und der viskose Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält 1.1 g (3.3 mmol, 95%) 5.3.

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

Versuch 5.6:

Darstellung von 3-Tert.-butyl-2-diethylamino-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-selenaazadiboretidin, 5.4

Zu 2.2 g (7.2 mmol) 4.3 in 25 ml Benzol gibt man 0.8 g (10.0 mmol) graues Selenpulver und rührt über Nacht bei RT. Überschüssiges Selen wird abgefrittet und vom Filtrat das LM im Vakuum abdestilliert. Man erhält 2.5 g (7.0 mmol, 97%) 5.4 als farblose, viskose Flüssigkeit. Bei der Hydrolyse bzw. Oxidation der Verbindung an der Luft, scheidet sich rotes Selen ab.

$C_{17}H_{37}B_2N_3Se$ (384.09)

ber. C 53.16 H 9.71 N 10.94

gef. C 53.30 H 10.11 N 10.74

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

Versuch 5.7:

Darstellung von 3-Tert.-butyl-2-diisopropylamino-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-thiaazadiboretidin, 5.5

0.9 g (5.1 mmol) $(Me_3Si)_2S$ und 2.5 g (5.1 mmol) 3.2 werden 4 d in 20 ml Toluol unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkondensieren des LM im Vakuum erhält man ein farbloses Öl, das über Nacht durchkristallisiert. Digerieren mit 10 ml Pentan erlaubt das Abtrennen des schlechter löslichen $(iPr_2NBS)_2$, ($^{11}B = 37.3$ ppm),

das abgefrittet werden kann. In der (-10°C) Kälte kristallisieren aus dem Filtrat 0.9 g (2.5 mmol, 48%) 5.5 vom Schmp. 89-91°C.

$C_{19}H_{41}B_2N_3S$ (365.24)

ber. C 62.48 H 11.31 N 11.50

gef. C 62.14 H 10.55 N 11.50

Molmasse: 365 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

Versuche 5.8 und 5.9:

Darstellung von 3-Tert.-butyl-2-phenyl-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-thiaazadiboretidin, 5.6

a) Umsetzung von $(PhBS)_2$ mit $tmpB=N^tBu$ im Molverhältnis 1:2

Zu einer Suspension von 0.4 g $(PhBS)_2$ (1.8 mmol) in 25 ml THF tropft man bei RT unter Rühren 7.4 ml einer 0.5M Lösung von $tmpB=N^tBu$ in Hexan (3.7 mmol). Nach dem Abfrittten von wenig gelbem Niederschlag verflüchtigt man die LM im Vakuum und erhält 1.1 g (3.2 mmol, 88%) 5.6 als farblose, viskose Flüssigkeit.

$C_{19}H_{32}B_2N_2S$ (342.16)

ber. C 66.70 H 9.43 N 8.19

gef. C 66.41 H 9.36 N 8.27

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

b) Umsetzung von $(\text{PhBS})_2$, 6.7, mit $(\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu})_2$ im Molverhältnis 1:1

Zu der Suspension von 0.2 g (0.7 mmol) $(\text{PhBS})_2$ in 10 ml Toluol gibt man 0.3 g (0.7 mmol) $(\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu})_2$ und hält sie 3 d unter Rückfluss. Das in Toluol unlösliche $(\text{PhBS})_2$ geht dabei nicht in Lösung. Nach dem Abkondensieren des LMs im Vakuum wird der Rückstand in CDCl_3 NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhält 0.5 g einer Mischung beider Edukte als farblose Feststoffe.

NMR-spektroskopische Daten von $(\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu})_2$ in CDCl_3 : ^{13}C = 51.8 C1, 54.9.3 CMe₃, 38.5 C2, 43.4 CMe₃, 31.0 C6,7, 18.9 C3; ^1H = 1.63 H6,7, 1.40 CMe₃

Versuch 5.10:

Umsetzung von $(\text{BrBS})_3$ mit $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ im Molverhältnis 1:3

Zu einer Suspension von 0.7 g (2.0 mmol) $(\text{BrBS})_3$ in 30 ml Hexan werden 11.8 ml (6.0 mmol) einer 0.5M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan zugetropft. Nach 1 d Rühren bei RT wird vom Unlöslichen abgefrittet (überschüssiges $(\text{BrBS})_3$). Aus dem Filtrat kristallisieren in der Kälte (-10°C) 1.1 g (2.0 mmol, 66% bezogen auf das Amino(imino)boran) 5.7 in farblosen Kristallen vom Schmp. $130-132^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{B}_3\text{BrN}_4\text{S}$ (567.14)

ber. C 55.06 H 9.60 N 9.88

gef. C 54.50 H 9.67 N 9.26

Molmasse: 467 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{79}Br)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 5.1 und 5.2, Seiten 53, 54

VERSUCHE ZU KAPITEL 6

Versuche 6.1-6.3:

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NBS})_n$ ($n=2$, 6.1; $n=3$, 6.2)

a) Umsetzung von Dimethylaminodibromboran mit Hexamethyldisilthian

2.7 ml (29.0 mmol) $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$ und 6.1 ml (29.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 25 ml Toluol werden 8 h unter Rückfluss gehalten. Nach dem Verjagen des LMs und des entstandenen Me_3SiBr im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml Pentan digeriert, abgefrittet und im ÖV getrocknet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rückstands in C_6D_6 zeigt ein 1:1-Gemisch von $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ und $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ ($^{11}\text{B}= 36.4$ und 39.2 ppm). Eine Trennung des erhaltenen Produktgemisches (1.0 g) in die beiden Komponenten, mit Hilfe der fraktionierenden Kristallisation aus Hexan und Toluol, gelingt nicht. $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ wandelt sich zudem in Lösung langsam in $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ um.

Ein weiterer Versuch mit 4.4 ml (47.6 mmol) $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$, 10.0 ml (47.6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 50 ml Toluol liefert nach 6 h Erhitzen unter Rückfluss ein 2:1-Gemisch von $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ und $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

b) Umsetzung von Dimethylaminodibromboran mit Natriumsulfid in Toluol

0.3 g (10.0 mmol) Schwefel in 10 ml Benzol werden mit 20.0 ml einer 1M Na(HBET₃)-Lösung unter Rühren in Toluol versetzt. Unter Gasentwicklung (H₂) fällt ein gelber, voluminöser Niederschlag von Na₂S aus. Nach 15 min pipettiert man 0.9 ml (10.0 mmol) Me₂NBBr₂ zu. Das Unlösliche wird heller und in der Menge scheinbar geringer. Man lässt 2 h bei RT rühren, frittet vom Unlöslichen ab und verjagt das LM im Vakuum. Das ¹¹B-NMR-Spektrum des zähen, öligen Rückstandes zeigt eine Vielfalt an Signalen von 53 bis 18 ppm. Der Ansatz wird daher verworfen.

¹¹B-NMR-Spektrum: Signale bei 53.7, 45.9, 43.8, 40.4, 38.9, 36.3, 31.3, 29.0, 20.6 und 18.2 ppm.

c) Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran mit Hexamethyldisilthian

3.7 ml (22.9 mmol) ClB(NMe₂)₂ und 4.8 ml (22.9 mmol) (Me₃Si)₂S in 10 ml Toluol werden 1 d unter Rückfluss gehalten. Nach dem Verjagen alles Flüchtigen im Vakuum wird der feste Rückstand mit 10 ml Pentan digeriert, abgefrittet und im ÖV getrocknet. Man erhält 0.8 g (9.2 mmol, 80%) eines farblosen Pulvers, welches sich ¹¹B-NMR-spektroskopisch als eine 1:1-Mischung von (Me₂NBS)₂ und (Me₂NBS)₃ herausstellt. Im Kondensat finden sich Toluol, B(NMe₂)₃ (¹¹B= 27.6 ppm, h(1/2)= 61 Hz; ¹H= 2.65 ppm) und Me₃SiCl (¹H= 0.41 ppm) sowie nicht umgesetztes (Me₃Si)₂S (¹H= 0.39 ppm).

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

Versuch 6.4:

Darstellung von 2,4-Bis(diethylamino)-1.3.2.4-dithiadiboretan,
6.3

5.0 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (23.8 mmol) und 3.6 ml (23.8 mmol) Et_2NBBR_2 in 15 ml Toluol werden 1 h 45 min unter Rückfluss gehalten. Nach dem Verjagen von LM und Me_3SiBr im Vakuum wird der viskose Rückstand mit 5 ml Hexan digeriert und das entstandene feste 6.3 abgefrittet. Man erhält 2.3 g (10.0 mmol, 84%) $(\text{Et}_2\text{NBS})_2$, 6.3 als farbloses Pulver.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

.

Versuch 6.5:

Darstellung von 2,4,6-Tris(diethylamino)-1.3.5.2.4.6-trithiatriboran, 6.4

11.8 g (66.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und 10.0 ml (66.0 mmol) Et_2NBBR_2 in 40 ml Toluol werden 4 h unter Rückfluss gehalten. Nach dem Verjagen alles Flüchtigen wird der Rückstand mit 10 ml Pentan digeriert, abgefrittet und im ÖV getrocknet (1 h). Man erhält 6.4 g (18.6 mmol, 84%) $(\text{Et}_2\text{NBS})_3$, 6.4 als farbloses Pulver.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

Versuch 6.6:

Darstellung von 2,4-Bis(diisopropylamino)-1.3.2.4-dithiadiboretan, 6.5

5.0 ml (24.9 mmol) $i\text{Pr}_2\text{NBBBr}_2$ und 5.2 ml (24.9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 25 ml Toluol werden über Nacht unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkondensieren von LM und entstandenem Me_3SiBr wird der Rückstand mit 10 ml Pentan digeriert, abgefrittet, mit Pentan nachgewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 2.4 g (5.6 mmol, 45%) $(i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$, 6.5, als farbloses Pulver vom Schmp. 175-76°C. Das Produkt ist in unpolaren LMn wie Hexan und Pentan schlecht, in Benzol oder Toluol dagegen gut löslich.

Molmasse: 286 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

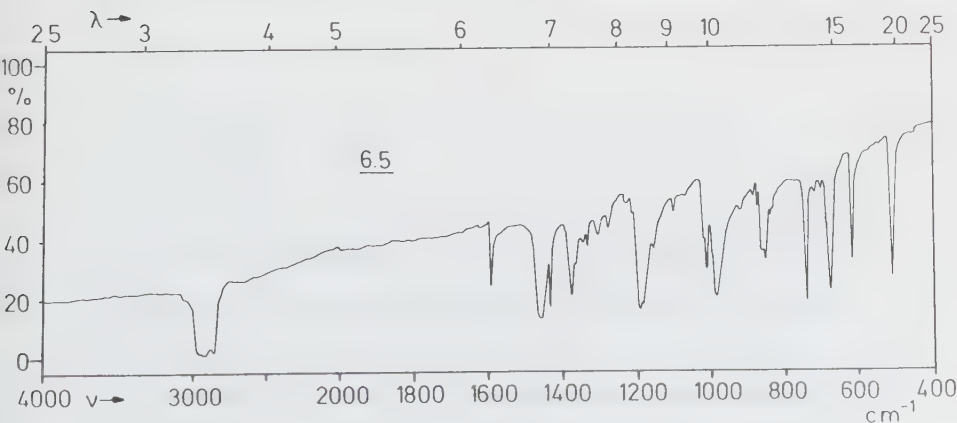
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (286.11)

ber. C 50.38 H 9.86 N 9.79

gef. C 50.28 H 10.05 N 8.54

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

IR-Spektrum von 6.5 in CCl_4 :



Versuche 6.7-6.9:

Darstellung von 2,4-Bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-
1.3.2.4-dithiadiboretan, 6.6

a) Aus tmpBCl_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$

3.4 ml (15.3 mmol) tmpBCl_2 und 3.2 ml (15.3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 50 ml Benzol werden 1 d unter Rückfluss gehalten. Beim Einengen der Lösung auf 10 ml fällt ein farbloses Pulver aus, das abgefrittet, mit Pentan nachgewaschen und im ÖV getrocknet wird (1 h). Man erhält 2.2 g (6.0 mmol, 77%) 6.6 vom Schmp. 228-30°C. Das Produkt ist in LMn wie Dichlormethan, Pentan, Hexan, Benzol und Toluol schlecht löslich. Zum Umkristallisieren eignet sich Toluol am besten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (366.24)

ber. C 59.03 H 9.91 N 7.65

gef. C 58.90 H 9.59 N 7.55

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.3, Seite 68

b) Aus tmpBCl_2 und Na_2S in Toluol

0.2 g (5.7 mmol) Schwefel werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 11.3 ml einer 1M Lösung von $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ in Toluol versetzt. Unter H_2 -Entwicklung fällt ein voluminöser, gelber Niederschlag an Na_2S aus. Nach beendeter Gasentwicklung (H_2 , 15 min) tropft man zu der Suspension 1.3 g (5.7 mmol) tmpBCl_2 in 15 ml Toluol. Es setzt eine exotherme Reaktion ein und der Niederschlag wird feiner und heller. Nach dem Abfritten wird das Filtrat im Vakuum bis zur

Trockne eingeengt, der feste Rückstand mit 30 ml Hexan digeriert und danach abgetrennt. Man erhält 0.6 g (1.6 mmol, 58%) 6.6 als farblores Pulver vom Schmp. 243-45°C.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.3, Seite 68

c) Aus tmpBCl_2 und $\text{Na}_2\text{S}/\text{BEt}_3$ in THF

Zu 15.0 ml einer 1M $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ -Lösung in THF gibt man unter Rühren bei RT 0.24 g (7.5 mmol) Schwefel. Unter Gasentwicklung (H_2) färbt sich die Lösung gelb. Nach 15 min werden 1.7 g (7.5 mmol) tmpBCl_2 in 10 ml Hexan zugetropft. Man lässt über Nacht rühren, frittet den gebildeten, farblosen Niederschlag ab und verjagt vom Filtrat die LM im Vakuum. Der zähe Rückstand wird mit 10 ml Hexan suspendiert und das gebildete, feste Produkt abgetrennt. Man erhält 0.5 g (1.4 mmol, 37%) $(\text{tmpBS})_2$, 6.6, als farblores Pulver vom Schmp. 233-35°C.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.3, Seite 68

Versuch 6.10:

Darstellung von 2,4-Diphenyl-1.3.2.4-dithiadiboretan, 6.7

4.0 ml PhBCl_2 (30.0 mmol) und 6.3 ml (30.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 50 ml Benzol werden 5 min unter Rückfluss erhitzt, wobei ein voluminöser, farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgefrittet, mit 20 ml Benzol gewaschen und im ÖV (1 h) getrocknet. Man erhält

3.0 g (12.5 mmol, 83%) (PhBS)₂, 6.7, vom Schmp. 243°C (unter Zersetzung und Schwarzfärbung). Es ist in CHCl₃, CH₂Cl₂, Et₂O, Benzol, Toluol, CS₂, Hexan und Pentan unlöslich. Nur in THF können NMR-Spektren gemessen werden.

C₁₂H₁₀B₂S₂ (239.96)

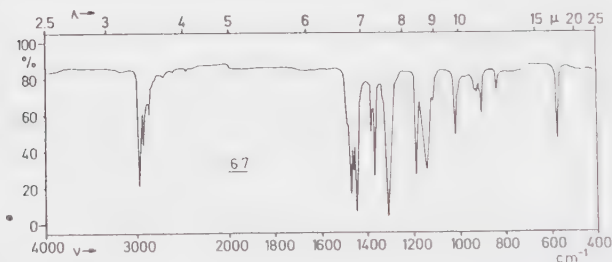
ber. C 60.07 H 4.20

gef. C 56.68 H 4.72

Molmasse: 240 (massenspektroskopisch; ¹¹B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

IR-Spektrum von 6.7 in Nujol:



Versuch 6.11:

Darstellung von 2,4,6-Tribrom-1.3.5.2.4.6-trithiatriboran, 6.11

Zu 10.0 ml (105.4 mmol) BBr₃ in 100 ml Methylenchlorid tropft man bei -78°C (Isopropanol/Trockeneis) 22.1 ml (105.4 mmol) (Me₃Si)₂S. Beim Erwärmen auf RT (2 h) fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus, der abgefrittet und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 7.1 g (19.2 mmol, 55%) (BrBS)₃, 6.11. Das Produkt ist in Pentan, Hexan, Toluol, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform und Diethylether unlöslich. Nur in CS₂ kann ein ¹¹B-NMR-Spektrum angefertigt werden.

Molmasse: 368 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{79}Br)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

Versuch 6.12:

Darstellung von $(^t\text{BuBS})_n$ ($n=2$, 6.9; $n=3$, 6.10)

Zu 0.7 g (3.2 mmol) $^t\text{BuBBR}_2$ in 25 ml Hexan pipettiert man bei -78°C) 0.7 ml (3.2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, lässt auf RT erwärmen (1 h) und rührt über Nacht. Nach Verjagen des LMs und Me_3SiBr ($^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)=0.37\text{ ppm}$) im Vakuum, in eine auf -196°C gekühlte Falle, bleibt ein farbloses Öl zurück, das NMR-spektroskopisch untersucht wird. Die Produktverteilung, gemessen aus den integrierten Intensitäten der beiden ^{11}B -NMR-Signale, von $(^t\text{BuBS})_2$, 6.9, zu $(^t\text{BuBS})_3$, 6.10, beträgt etwa 1:2. Eine destillative Trennung des Gemisches in die einzelnen Komponenten war wegen der geringen Menge (0.3 g, 3.0 mmol, 94% bezogen auf $^t\text{BuBS}$) nicht durchführbar.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

Versuche 6.13-6.15:

Darstellung von Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)sulfid, 6.12

a) Aus 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und Hexamethyldisilthian im Molverhältnis 2:1

Eine Mischung von 12.7 g (71.6 mmol) 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und 7.5 ml (35.8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ wird ohne LM 1 d bei RT gerührt. Da danach ^{11}B -NMR-spektroskopisch ($^{11}\text{B} = 26.0$ ppm) noch etwas Edukt nachgewiesen werden kann wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Entstandenes Me_3SiBr wird bei reduziertem Druck (10 Torr) in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert und der ölige Rückstand bei $115^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr destilliert. Man erhält 6.4 g (28.4 mmol, 79%) 6.12 als farblose, viskose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen wachsartig erstarrt.

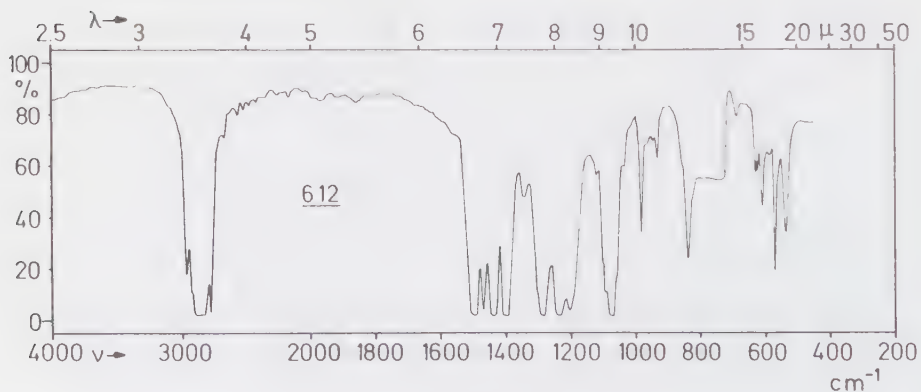
$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}$ (225.96)

ber. C 42.53 H 8.92 N 24.80

gef. C 41.58 H 8.91 N 24.07

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

IR-Spektrum von 6.12 in CCl_4 :



b) Aus 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und Hexamethyldisilthian im Molverhältnis 2:1

12.6 g (95.4 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und 10.0 ml (47.7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 50 ml Toluol werden 1 h 30 min unter Rückfluss gehalten. Nach dem Verjagen aller flüchtigen Bestandteile im ÖV wird der verbleibende Rückstand bei 114-15°C/10⁻² Torr destilliert. Man erhält 9.0 g (39.8 mmol, 84%) 6.12 als farblose, zähe Flüssigkeit, die über Nacht durchkristallisiert.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

c) Aus 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und Hexamethyldisilthian im Molverhältnis 1:1

0.9 ml (6.9 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und 1.5 ml (6.9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 20 ml Toluol werden 4 d bei RT gerührt. Nach dem Verjagen alles Flüchtigen (LM und Me_3SiCl) im Vakuum erhält man einen öligen Rückstand, der in 10 ml Pentan gelöst wird. Bei -10°C kristallisieren 0.7 g (3.1 mmol, 90%) 6.12. Im Filtrat kann überschüssiges $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (¹H= 0.24 ppm) nachgewiesen werden.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.2, Seite 65

Versuch 6.16:

Darstellung von 4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1.3.2.4.5 dithiasiladiborolan, 6.15

6.5 g (23.8 mmol) $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ und 6.5 g (35.7 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ werden ohne LM 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Verjagen von gebildetem Me_2SiCl_2 im Vakuum, wird der feste, farblose Rückstand mit 20 ml Pentan digeriert, das Unlösliche abgefrittet und im Vakuum getrocknet (1 h). Man erhält 3.8 g (16.2 mmol, 46%) 6.15 als farbloses Pulver.

NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : ^{11}B = 45.6 ppm, $h(1/2) = 220$ Hz; ^{13}C = 43.8 und 41.4 ppm NMe_2 , 7.9 ppm SiMe_2 ; ^1H = 2.78 und 2.51 ppm NMe_2 , 0.64 ppm SiMe_2

Versuch 6.17:

Versuch zur Darstellung von 2,3-Bis(dimethylamino)-5-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.4.2.3.5-dithiatriborolan, 6.16

3.8 g (16.2 mmol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{S}_2\text{SiMe}_2$, 6.15, und 3.6 g (16.2 mmol) tmpBCl_2 in 20 ml Toluol werden 2 d unter Rückfluss gehalten. Die dunkelrote Lösung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum fünf Signale. Das Reaktionsgemisch wird deshalb nicht aufgearbeitet.

^{11}B -NMR-spektroskopische Daten in CH_2Cl_2 : Signale bei 77.6, 47.2, 30.0, 8.8 und -4.9 ppm.

Versuch 6.18:

Darstellung von 2,3,5,-Tris(diethylamino)-1.4.2.3.5-dithiatriborolan, 6.17

12.0 g (50.7 mmol) $B_2(NEt_2)_2Cl_2$ und 10.6 ml (50.7 mmol) $(Me_3Si)_2S$ in 50 ml Toluol werden mit einer katalytischen Menge an Pyridin (3 Tropfen aus der Pasteurpipette) versetzt und das Gemisch 3 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Verdampfen des LMs und Me_3SiCl im Vakuum wird der ölige Rückstand über Nacht bei 160°C gehalten. Die Destillation der dunkelbraunen, zähen Masse mit einer Mikrodestillationsapparatur liefert bei 134°C/10⁻² Torr 3.2 g (10.2 mmol, 40%) 6.17 als viskoses, orangegefärbtes Öl.

$C_{12}H_{30}B_3N_3S_2$ (312.95)

ber. C 46.06 H 9.66 N 13.43

gef. C 46.67 H 9.89 N 13.57

Molmasse: 313 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : ^{11}B = 47.2 und 43.8 ppm im Verhältnis 2:1; ^{13}C = 47.6, 48.7, 44.8, 44.6, 42.2 ppm $\underline{CH_2}$ und 16.1, 15.7, 15.5, 15.4 ppm $\underline{CH_3}$

Versuch 6.19:

Umsetzung von B,B'-bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) mit Schwefel

2.7 g (13.9 mmol) $[(CH_2NMe)_2B]_2$ und 0.5 g (13.9 mmol) Schwefel, gelöst in 45 ml Benzol, werden 1 d bei RT gerührt. Da ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine Umsetzung stattgefunden hat, wird das LM im

Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert und der Rückstand (Edukt, Schwefel) wieder in 50 ml Toluol gelöst. Man hält einen Tag unter Rückfluss, verflüchtigt das LM, wobei der Schwefel wieder ausfällt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des öligen Rückstands zeigt nur Edukt.

NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : $^{11}B = 33.5$, $h(1/2) = 173$ Hz;
 $^{13}C = 53.3$ $\underline{CH_2}$, 35.7 $\underline{CH_3}$; $^1H = 3.13$ $\underline{CH_2}$, 2.74 $\underline{CH_3}$

Versuch 6.20:

Umsetzung von Tris(dimethylamino)tert.-butylaminodiboran(4), 1.7, mit Schwefel

0.8 g (3.5 mmol) $B_2(NMe_2)_3(NH^tBu)$, 1.7, und 0.1 g (4.4 mmol) Schwefel, in 10 ml Benzol suspendiert, werden 3 h bei RT gerührt. Da ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine Reaktion stattgefunden hat, wird das Benzol im Vakuum verjagt und der Rückstand (Edukt, Schwefel) in 10 ml Toluol aufgenommen. Nach 3 d Erhitzen unter Rückfluss wird erneut das LM im Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert und der ölige Rückstand NMR-spektroskopisch als Edukt erkannt.

NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : $^{11}B = 33.9$, $h(1/2) = 494$ Hz;
 $^{13}C = 49.0$ $\underline{CMe_3}$, 41.9 breit $\underline{NMe_2}$, 33.3 $\underline{CMe_3}$

Versuch 6.21:

Umsetzung von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) mit Schwefel

4.1 g (21.5 mmol) $B_2(NMe_2)_4$, 1.1, und 0.7 g (21.4 mmol) Schwefel werden in 10 ml Toluol suspendiert und 3 d bei RT gerührt. Auch eintägiges Erhitzen unter Rückfluss führt zu keiner Umsetzung. Nach dem Verjagen des LMs wird der Rückstand (Schwefel, Edukt) ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{11}B -NMR-Spektrum von 1.1 in C_6D_6 : 36.8 ppm, $h(1/2) = 162$ Hz

Versuche 6.22-6.24:

Darstellung von 2,4-Bis(dimethylamino)-1.3.2.4-dithiadiboretan, 6.1

a) Thermolyse von -(Dimethylaminoborandithiolato)bis(tricarbonylleisen), $(CO)_6Fe_2S_2BNMe_2$, 8.7, in Lösung

0.5 g (1.3 mmol) $(CO)_6Fe_2S_2BNMe_2$, 8.7, gelöst in 10 ml Hexadekan (Sdp. $287^\circ C$) werden 2 h auf $180-210^\circ C$ erhitzt. Die zunächst rote Lösung entfärbt sich unter CO-Entwicklung und Abscheidung eines schwarzen Niederschlags (vermutlich Fe und FeS). Entstandenes $(Me_2NBS)_2$, 6.1, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wird, kann weder durch Destillation, noch durch Sublimation vom Hexadekan abgetrennt werden.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.4, Seite 74

b) Thermolyse von -(Dimethylaminoborandithiolato)bis(tricarbonylleisen), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2$, 8.7

1.7 g (4.3 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2$, 8.7, werden in einem Schlenk-
kolben mit aufgesetzter Sublimationsapparatur und Druckausgleich
10 min in ein 210°C heisses Ölbad getaucht. Unter heftiger CO-
Entwicklung und Bildung eines Metallspiegels an der Kolbeninnen-
wand scheiden sich in der Sublimationsapparatur farblose Kri-
stallplättchen von 6.1 ab. Diese werden mit 25 ml Toluol in den
Kolben gespült und anschliessend von einem schwarzen, magneti-
sierbaren Niederschlag abgefritten (vermutlich Fe, FeS). Nach dem
Verjagen des LMs im Vakuum wird der zurückbleibende, feste, gelbe
Feststoff mit 10 ml Pentan digeriert, um Edukt ($^{11}\text{B} = 33.3 \text{ ppm}$),
das in Pentan sehr gut löslich ist, herauszulösen. Nach dem Ab-
fritten und Trocknen des Unlöslichen im ÖV (1 h) erhält man 0.4 g
(2.0 mmol, 53%) $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$, 6.1, als farbloses Pulver vom Schmp.
157-59°C.

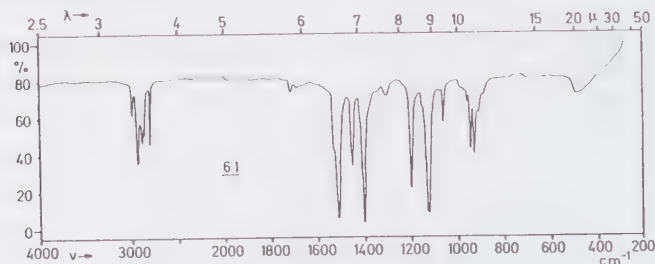
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (173.90)

ber. C 27.63 H 6.96 N 16.11

gef. C 27.65 H 7.00 N 15.97

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.4, Seite 74

IR-Spektrum von 6.1 in CCl_4 :



c) Thermolyse von $-(\text{Bis}(\text{dimethylamino})\text{diboran}(4)\text{-B,B'-dithiolato})\text{bis}(\text{tricarbonyleisen}), (\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11

Ansatz 1:

1.5 g (3.3 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, werden in einem Zweihalssschlenkkolben mit Sublimationsfinger und Druckausgleich 15 min in ein 190°C heisses Ölbad getaucht. Unter CO-Entwicklung und Ausbildung eines Metallspiegels scheiden sich am Sublimationsfinger farblose Kristalle ab. Nach Zugabe von 75 ml Pentan wird von einem schwarzen Pulver abgefrittet, das Filtrat auf 10 ml eingeeengt und der ausgefallene, farblose Feststoff isoliert. Man erhält 0.5 g (2.9 mmol, 44%) $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$, 6.1.

Ansatz 2:

Wie vorstehend werden 4.9 g (10.8 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, im Ölbad bei 195-215°C zersetzt. Dazu wird das Edukt in kleinen Portionen über einen Schwanenhals in den vorgeheizten Kolben eingetragen. Umlösen des Sublimats aus Toluol ergibt 1.4 g (8.1 mmol, 37%) 6.1 in farblosen Nadeln vom Schmp. 159-61°C.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.4, Seite 74

Versuch 6.25:

Darstellung von 2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3,2,4-dihydrioboretan, $(^i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$, 6.5

4.3 g (9.5 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$ werden in einem Kolben 30 min, bis zum Ende der CO-Entwicklung, in ein 210°C heisses Ölbad getaucht. Unter Ausbildung eines Fe-Spiegels scheiden sich auf dem Sublimationsfinger farblose Kristalle ab. Diese werden in 25 ml Toluol gelöst. Nach dem Abfritten eines magnetisierbaren, schwarzen Pulvers (vermutlich Fe, FeS) wird das LM im Vakuum abkondensiert, der verbliebene Rückstand in 10 ml Pentan digeriert und erneut abgefrittet. Nicht thermolysiertes Edukt geht in Lösung, während das in Pentan schwerlösliche 6.5 abgetrennt werden kann. Man erhält 0.7 g (2.4 mmol, 25%) $(^i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$, 6.5, als farbloses Pulver vom Schmp. $174-75^\circ\text{C}$.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.4, Seite 74

Versuch 6.26:

Thermolyse von -(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoborandithiolato)-bis(tricarbonylisen), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Btmp}$

1.1 g (2.2 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Btmp}$ werden in einem Schlenkkolben mit Sublimationsfinger 3 h in einem 200°C heissen Ölbad belassen. Das Edukt schmilzt (Schmp. $130-32^\circ\text{C}$) und am Sublimationsfinger scheiden sich orangerotgefärbte Nadeln ab. Die Sublimation erfolgt praktisch ohne Gasentwicklung. Man versetzt mit 50 ml Pentan, frittet wenig schwarzen Niederschlag ab und erhält beim Einengen

des LMs auf 10 ml eine hellrote, kristalline Substanz, die ^{11}B - und ^1H -NMR-spektroskopisch als Edukt charakterisiert wird.

NMR-spektroskopische Daten in Benzol: ^{11}B = 37.7 ppm, $h(1/2)$ = 222 Hz; ^1H = 1.31 $\underline{\text{H}}_{6,7}$ und 1.18 ppm $\underline{\text{H}}_{2,3,4}$

Versuch 6.27:

Photolyse von -(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoborandithiolato)-bis(tricarbonylisen), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Btmp}$

Die Bestrahlung von 0.5 g $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Btmp}$, gelöst in 25 ml Toluol, in einer Bestrahlungsapparatur mit Hilfe einer UV-Hg-Dampflampe, führt in 6 h 30 min zu keiner CO-Entwicklung. ^{11}B -NMR-spektroskopisch kann nach der Bestrahlung nur das Edukt nachgewiesen werden.

NMR-spektroskopische Daten in Benzol: ^{11}B = 37.6 ppm

Versuch 6.28:

Darstellung von Bis(1,3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidinyl)sulfid, 6.12

2.9 g (5.4 mmol) 8.21 werden in einem Schlenkkolben mit aufgesetztem Sublimationsfinger 30 min lang in ein 200°C heisses Ölbad getaucht. Man beobachtet langsame CO-Entwicklung, farblose Nebel und die Ausbildung eines Fe-Spiegels an der Kolbeninnenwand. Auf dem Sublimationsfinger kondensiert ein gelbliches Öl, das mit 20

ml Toluol in den Kolben gespült wird. Nach dem Abfritten eines schwarzen, magnetisierbaren Niederschlags (wahrscheinlich Fe, FeS) kondensiert man das LM im Vakuum in eine Kühlfalle. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Stehenlassen über Nacht wachsartig. Man erhält 0.5 g (2.4 mmol, 41%) 6.12.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.4, Seite 74

Versuch 6.29:

Thermolyse von $-(\text{Phenylborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarboxyleisen})$

In einem 200°C heissen Schlenkkolben mit Sublimationsfinger werden über ein Übergangstück 5.6 g (13.0 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BPh}$ in kleinen Portionen zugegeben. Unter CO-Entwicklung und Bildung eines Fe-Spiegels scheidet sich eine farblose, kristalline Substanz am Sublimationsfinger ab. Man versetzt mit 50 ml Pentan und 30 ml Benzol, rührt, frittet von einem schwarzen Pulver (vermutlich Fe, FeS) ab und destilliert die LM im Vakuum ab. Die so erhaltene farblose Substanz erweist sich NMR-spektroskopisch als ein Substanzgemisch von $(\text{PhBS})_2$, 6.7, und $(\text{PhBS})_3$, 6.8, sowie dem Hydrolyse- bzw. Oxidationsprodukt $(\text{PhBO})_3$. Durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol kann $(\text{PhBO})_3$ analysenrein erhalten werden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{B}_3\text{O}_3$ (311.75)

ber. C 69.35 H 4.85

gef. C 68.95 H 5.19

Molmasse: 312 (massenspektroskopisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 6.4, Seite 74

VERSUCHE ZU KAPITEL 7

Die Umsetzungen von $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit $LiP(H)CEt_3$, $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit einem und zwei Äquivalenten $LiP(H)^tBu$, $B_2(NEt_2)_2Br_2$ mit $LiP(H)^tBu$ sowie die Darstellung von 1,4-Di(tert.-butyl)-2,3,5,6-tetrakis-(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-diphosphatetraboran wurden in Zusammenarbeit mit Herrn P. Kölle durchgeführt. Die präparativen Vorschriften finden sich in seiner Dissertation.

Versuch 7.1:

Darstellung von Bis(dimethylamino)bis(diphenylphosphino)diboran(4), 7.2

Zu 0.8 ml (4.9 mmol) $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ in 50 ml Hexan tropft man bei RT in 30 min eine gelbe Suspension von 1.9 g (9.8 mmol) $LiPPh_2$ in 20 ml Hexan. Nach 1 d liegt eine farblose Suspension vor. Unlösliches frittet man nach 3 d ab. Vom Filtrat wird das LM im Vakuum verjagt und der Rückstand (farbloser Feststoff mit einem Ölfilm überzogen) in 10 ml Hexan digeriert. Das in Hexan Unlösliche wird abgefrittet und im ÖV 1 h getrocknet. Man erhielt 1.3 g (2.6 mmol, 54%) 7.2 als farblores Pulver vom Schmp. 123-25°C. Es ist in LMn wie Pentan, Hexan, Toluol, Benzol oder Methylenchlorid gut löslich.

$C_{28}H_{32}B_2N_2P_2$ (480.15)

ber. C 70.04 H 6.72 N 5.83

gef. C 70.53 H 6.94 N 5.80

Molmasse: 480 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 7.1 und 7.2, Seiten 89, 90

Versuch 7.2:

Darstellung von 1-Chlor-1,2-bis(dimethylamino)-2-diphenylphosphino-diboran(4), 7.1

Zu 1.3 ml (7.7 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 50 ml Hexan tropft man eine Suspension von 1.5 g (7.6 mmol) LiPPh_2 in 20 ml Hexan bei RT in 30 min. Die Reaktion verläuft exotherm. Nach 3 d Rühren wird ein farbloser Niederschlag abgefrittet, vom Filtrat das LM verjagt und der viskose, gelbe Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Die Destillation des gelben Öls liefert einen Vorlauf bis $70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, der als ein Gemisch von HPPh_2 ($^{31}\text{P} = -39.8$, $^1\text{J}(\text{PH}) = 215$ Hz) und $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($^{13}\text{C} = 41.8$ und 37.6) erkannt wird. Bis zu einer Ölbadtemperatur von 210°C geht keine weitere Fraktion über. Durch Umkristallisieren des viskosen Destillationsrückstands aus Hexan erhält man 0.9 g (1.9 mmol, 51%) farbloses, kristallines 7.2 vom Schmp. von $125\text{--}27^\circ\text{C}$.

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 7.1 und 7.2, Seiten 89, 90

Versuch 7.3:

Darstellung von Bis(dimethylamino)bis(diphenylphosphino)diboran-(4)-mangantricarbonylbromid, 7.3

Zu 0.3 g (0.9 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in 30 ml Toluol tropft man bei RT 0.5 g (0.9 mmol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{PPh}_2)_2$, 7.2, gelöst in 10 ml Toluol. Man beobachtet einen Farbumschlag von gelb nach orange unter langsamer CO-Entwicklung (1 h). Nach Rühren über Nacht liegt ein gelber Niederschlag vor. Nun wird 2 h auf 130°C erhitzt. Bei etwa 105°C löst sich der Niederschlag unter CO-Entwicklung und Bildung einer roten Lösung. Beim Abkühlen auf RT (1 h) fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wird. Man erhielt 0.3 g (0.4 mmol, 46%) 7.3 vom Schmp. 170°C (unter Zersetzung). 7.3 ist in Benzol und Toluol schlecht und in CDCl_3 zur Aufnahme von NMR-Spektren hinreichend gut löslich.

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{BrMnN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (699.02)

ber. C 53.27 H 4.61 N 4.01

gef. C 54.53 H 5.47 N 3.59

Molmasse: 699 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{79}Br)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 7.1 und 7.2, Seiten 89, 90

Versuch 7.4:

Versuch zur Darstellung von 1-Chlor-1,2-bis(dimethylamino)-2-bis(trimethylsilyl)phosphinodiboran(4), 7.4

Zu 4.8 g (19.0 mmol) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in 100 ml Hexan tropft man 12.4 ml (19.0 mmol) einer 1.54M Lösung von Li^nBu in Pentan (bei -78°C) und lässt auf RT erwärmen (2 h). Da nach 2 d immer noch kein $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ ausgefallen ist, werden 3.2 ml (19.0 mmol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2$ in 10 ml Hexan zugetropft. In exothermer Reaktion bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach Rühren bei RT über Nacht frittet man den Niederschlag ab und verjagt vom Filtrat die LM im Vakuum. Die Destillation des öligen Rückstands ergibt als 1. Fraktion bei $40-48^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.7 g (10.8 mmol, 57%) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, als 2. Fraktion bei $48-50^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.3 g (10.3 mmol, 54%) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2^n\text{Bu}_2$ und als 3. Fraktion bei $50-52^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.6 g (3.0 mmol, 16%) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(^n\text{Bu})\text{Cl}$. Alle drei Fraktionen sind farblose, oxidationempfindliche Flüssigkeiten.

NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$: $^{31}\text{P} = -251.5$ ppm;

$^1\text{H} = 0.23$ D ppm, $^3\text{J}(\text{PH}) = 4.3$ Hz; $^{13}\text{C} = 4.3$ D ppm, $^2\text{J}(\text{PC}) = 12.1$ Hz

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(^n\text{Bu})_2$: $^{13}\text{C} = 45.0$ und 38.1 NMe_2 , 29.1 und 26.8 CH_2 , 14.4 CH_3 ppm; $^{11}\text{B} = 53.0$ ppm

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}(^n\text{Bu})$: $^{11}\text{B} = 47.9$ und 42.6 ppm

Versuch 7.5:

Versuch der Darstellung von 1-Brom-1,2-bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-2-(tert.-butylphosphino)diboran(4), 7.5

Zu 3.0 g (6.4 mmol) $B_2tmp_2Br_2$, 1.2, in 50 ml Hexan tropft man eine Suspension von 1.2 g (12.8 mmol) $LiP(H)^tBu$ in 30 ml Hexan bei RT in 15 min und rührt über Nacht. Da gemäss ^{11}B -NMR-Spektrum keine Umsetzung erfolgt ist, fügt man 10 ml Et_2O zu der Reaktionslösung, um das Lithiumphosphid in Lösung zu bringen und somit homogene Reaktionsbedingungen zu schaffen. Nach 3 d ist immer noch keine Reaktion erfolgt. Zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss führt zu einer geringen Menge eines grauen Niederschlags der abgefrittet wird. Vom Filtrat werden die LM im Vakuum abkondensiert und der viskose Rückstand in 10 ml Hexan digeriert. Nicht umgesetztes Lithiumphosphid wird abgefrittet und die vom LM befreite, gelbe, zähe Masse (2.5 g (5.4 mmol, 85%) Edukt, $B_2tmp_2Br_2$, 1.2) NMR-spektroskopisch untersucht.

^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von 1.2 in C_6D_6 : 58.9 und 58.4 C1,5; 39.2 und 37.8 C2,4; 33.9, 32.6, 32.5 und 30.9 C6,7; 15.4 C3

Versuch 7.6:

Darstellung von 1-Brom-1,2-di(tert.-butyl)-2-tert.-butylphosphino-diboran(4), 7.6

Zu 1.6 g (5.3 mmol) $B_2^tBu_2Br_2$ in 15 ml CH_2Cl_2 tropft man 1.3 g (5.3 mmol) $(Me_3Si)_2P^tBu$ in 5 ml CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$. Nach dem Erwärmen auf RT (2 h) wird die zunächst farblose Lösung nach 15 min hellgelb und nach 1 h gelb. Das LM wird nach 3 d im Vakuum entfernt und das erhaltene, gelbe, ölige 7.6 NMR-spektroskopisch untersucht. Der Destillationsversuch führt zur thermischen Zersetzung des Produktes. Vorlauf ($40-50^\circ C/10^{-2}$ Torr, wenige farblose Tropfen) sowie Rückstand (glasartig, gelb) weisen eine Vielzahl von Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum auf (Vorlauf in C_6D_6 : 95.3, 80.5 und 54.7 ppm; Rückstand in Benzol: 80.8, 54.5, 19.7, 11.9, -11.0, -14.6, -20.5 und -33.2 ppm)

NMR-spektroskopische Daten von 7.6 in C_6D_6 : ^{13}C = 35.3 D CMe_3 , 31.6 und 31.5 CMe_3 , 6.0 D ppm $SiMe_3$; ^{11}B = 90.0 ppm, $h(1/2)$ = 800 Hz

Versuch 7.7:

Versuch zur Darstellung von 1,3-Di(tert.butyl)-2,4-bis-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4- diphosphadiboretan, 7.7

Zu 1.8 g (7.6 mmol) $(Me_3Si)_2P^tBu$ in 20 ml Toluol tropft man bei RT 1.7 g (7.6 mmol) $tmbCl_2$ in 25 ml Toluol. Die Reaktionslösung wird 4 d unter Rückfluss gehalten. Laut ^{11}B -NMR-Spektrum hat

keine Umsetzung stattgefunden. Nach dem Verjagen des LMs im Vakuum können die eingesetzten Edukte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch Erhitzen ohne LM auf 150°C über Nacht führt nicht zu 7.7.

NMR-spektroskopische Daten in Toluol: tmpBCl_2 : ^{11}B = 33.3, $h(1/2)$ = 55 Hz; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}^t\text{Bu}$: ^1H = 1.27 D CMe_3 , 0.27 D ppm SiMe_3

Versuch 7.8:

Darstellung von 1-Brom-1,2,3,4-tetrakis(dimethylamino)-4-tert.-butylphosphino-1,2,3,4-tetraboran(6), 7.8

Zu 4.7 g (12.3 mmol) $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{Br}_2$ in 50 ml Hexan tropft man eine Suspension von 1.2 g (12.3 mmol) $\text{LiP(H)}^t\text{Bu}$ in 30 ml Hexan (15 min). Die Lösung färbt sich orange, ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach Rühren bei RT über Nacht frittet man von 1.2 g LiBr ab (1.1 g = 100% LiBr) und verjagt das LM vom Filtrat im Vakuum. Man erhält 3.7 g (9.5 mmol, 78%) 7.8 als viskoses, hell-oranges Öl. Ein Versuch der Destillation wurde nicht unternommen, da Polyboranverbindungen bei höheren Temperaturen zur Disproportionierung neigen.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 7.4, Seite 98

Versuch 7.9:

Darstellung von 1,4-Di(tert.-butylphosphino)-1,2,3,4-tetrakis(dimethylamino)tetraboran(6), 7.9

Zu 4.8 g (12.6 mmol) $B_4(NMe_2)_4Br_2$ in 50 ml Hexan tropft man eine Suspension von 2.4 g (25.2 mmol) $LiP(H)^tBu$ in 30 ml Hexan. Die Lösung färbt sich orange, ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach 1 d Rühren bei RT wird von 2.8 g LiBr (2.2 g = 100% LiBr) abgefrittet und vom Filtrat das LM verjagt. Man erhält 3.9 g (9.8 mmol, 78%) 7.9 als viskose, orange Flüssigkeit.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 7.4, Seite 98

Versuch 7.10:

Darstellung von 1-Tert.-butyl-2,3,4,5-tetrakis(dimethylamino)-1.2.3.4.5-phosphatetraborolan, 7.10

Zu 1.9 g (12.3 mmol) 7.8 in 30 ml Hexan tropft man unter Rühren bei RT eine Suspension von 1.8 g (12.1 mmol) $LiN(SiMe_3)^tBu$ in 30 ml Hexan (10 min). Der Reaktionsmischung erwärmt sich, die orange Farbe vertieft sich und das Lithiumamid geht vollständig in Lösung. Über Nacht scheidet sich ein schweres, gelbes Öl ab. Nach Zugabe von 10 ml Benzol geht dieses in Lösung. Aus der Lösung fällt in 3 d langsam ein farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt wird. Vom Filtrat werden die LM im Vakuum verjagt und der ölige Rückstand destilliert. Man erhält bei 100-105°C/10⁻² Torr (Ölbad 180°C) ein orange gefärbtes Öl, das langsam durchkristallisiert. Da nach NMR-Spektren kein einheitliches Produkt vor-

liegt, wird aus 10 ml Hexan in der Kälte (-10°C) umkristallisiert. Man erhält 1.0 g (3.1 mmol, 25%) 7.10 in orangegefärbten, Kristallen vom Schmp. $95-97^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{B}_4\text{N}_4\text{P}$ (307.64)

ber. C 46.85 H 10.81 N 18.21

gef. C 46.40 H 10.94 N 17.59

Molmasse: 308 (massenspektrometrisch; ^{11}B)

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 7.4, Seite 98

Versuch 7.11:

Thermolyse von $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{PH}^t\text{Bu})_2$, 7.9

3.9 g (10.5 mmol) $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{PH}^t\text{Bu})_2$, 7.9, werden der Destillation unterworfen. Bei $98-116^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr destilliert ein rotes Öl, das anschliessend NMR-spektroskopisch untersucht wird. Es besteht vor allem aus unzersetztem $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4(\text{PH}^t\text{Bu})_2$, 7.9 und aus wenig cyclo- $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{P}^t\text{Bu}$, 7.10, sowie andere Thermolyseprodukte, die nicht näher charakterisiert wurden.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 7.4, Seite 98

VERSUCHE ZU KAPITEL 8

Versuch 8.1:

Darstellung von Natrium-hydridotrimethylborat, $\text{Na}(\text{HBMe}_3)$

Zu einer Suspension von 2.2 g (92.9 mmol) NaH in 100 ml Benzol kondensiert man 4.8 g (84.4 mmol) BMe_3 mit Hilfe eines Trockeneiskühlers. In exothermer Reaktion löst sich die Hauptmenge des NaH. Nach 2 h Rühren bei RT frittet man den NaH-Überschuss ab und verjagt alles Flüchtige im Vakuum. Der erhaltene, viskose Rückstand wird mit 50 ml Hexan suspendiert, das gebildete feste $\text{Na}(\text{HBMe}_3)$ abgefrittet und im 1 h im ÖV getrocknet. Man erhält 5.6 g (70.1 mmol, 83%) $\text{Na}(\text{HBMe}_3)$ als farbloses Pulver.

NMR-spektroskopische Daten: $^{11}\text{B}(\text{Benzol}) = -21.9 \text{ ppm D}$, $h(1/2) = 50 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{BH}) = 52 \text{ Hz}$; $^1\text{H}(\text{Benzol}) = -0.35 \text{ ppm}$

Versuch 8.2:

Darstellung einer 1M Lithium-hydridotriisopropylborat-Lösung in THF

19.4 ml (100.0 mmol) B^iPr_3 und 1.6 g (200.0 mmol) LiH in 50 ml THF werden 1 d unter Rückfluss gehalten. Nach ^{11}B -NMR-Kontrolle (Abwesenheit von B^iPr_3) frittet man vom überschüssigen LiH ab und füllt das Filtrat in ein graduiertes Schlenkrohr auf 100 ml Lösungsmittelmenge auf. Man erhält eine farblose, klare 1M Lösung von $\text{Li}(\text{HB}^i\text{Pr}_3)$ in THF.

NMR-spektroskopische Daten: $^{11}\text{B} = -5.6$ ppm D, $^1\text{J}(\text{BH}) = 59$ Hz

Versuch 8.3:

Darstellung von $-(\text{Diisopropylaminophosphandithiolato})\text{bis}(\text{tricarbo- nyleisen}), (\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PNiPr}_2$, 8.1

Zu 3.0 g (8.7 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol werden unter Rühren bei RT 17.5 ml einer 1M Lösung von $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ in Toluol pipettiert. Nach beendeter H_2 -Entwicklung (10 min) tropft man zu der dunkelbraunen Suspension 1.6 ml (8.7 mmol) $\text{Cl}_2\text{PNiPr}_2$, wobei sich diese rotbraun färbt. Nach 1h wird alles Flüchtige verdampft und der Rückstand 1h im Vakuum belassen. Nun wird mit 50 ml Pentan digeriert, vom Unlöslichen abgefrittet und das rote Filtrat auf 10 ml eingengt. Bei -10°C kristallisierten 3.1g (6.5 mmol, 75%) rotgefärbtes, kristallines 8.1 vom Schmp. $85-86^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{NO}_6\text{PS}_2$

ber. C 30.34 H 2.97 N 2.95

gef. C 29.74 H 3.07 N 2.86

Spektroskopische Daten: Tabelle 8.1 ,Seite 117

Versuch 8.4:

Darstellung von $-(2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidinophosphandithio-} \text{lato})\text{bis(tricarbonylisen)}$, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Ptmp}$, 8.2

Zu 0.9 g (2.7 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ in 40 ml Benzol pipettiert man 5.4 ml einer 1M $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ -Lösung in Toluol. Nach beendeter H_2 -Entwicklung (10 min) liegt eine braune Lösung vor, zu der man 0.7 g (2.7 mmol) Cl_2Ptmp mit 10 ml Benzol zutropft, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Nach 1h wird alles Flüchtige im Vakuum verjagt und der rotbraune Feststoff mit 50 ml Pentan digeriert. Von 0.7 g braunem Unlöslichen wird abgefrittet (100% NaCl = 0.3g). Durch Einengen des Filtrats auf die Hälfte seines Volumens, kristallisierten bei -10°C 0.7 g (1.4 mmol, 51%) dunkelrotes, kristallines $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Ptmp}$, 8.2, vom Schmp. $87\text{-}89^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{NO}_6\text{PS}_2$ (515.10)

ber. C 34.98 H 3.52 N 2.72

gef. C 33.66 H 3.53 N 2.78

Spektroskopische Daten: Tabelle 8.1, Seite 117

Versuch 8.5:

Darstellung von $-(\text{Phenylphosphandithiolato})\text{bis(tricarbonylisen)}$, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PPh}$, 8.3

Zu 3.0 g (8.7 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol pipettiert man 17.5 ml einer 1M $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ -Lösung in Toluol. Nach 10 min ist die H_2 -Entwicklung beendet. Dann fügt man 1.2 ml PhPCl_2 (8.7 mmol) tropfenweise hinzu. Die dunkelbraune Suspension färbt sich

unter Erwärmen rot. Nach dem Abdampfen der LM im Vakuum wird der braune Rückstand mit 50 ml Pentan digeriert und von einem braunem Niederschlag abgefrittet. Durch Einengen des Filtrats auf 10 ml, kristallisierten bei -10°C , 1.8 g (4.0 mmol, 46%) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PPh}$, 8.3.

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}_2$ (451.96)

ber. C 31.89 H 1.12

gef. C 31.67 H 1.35

Spektroskopische Daten: Tabelle 8.1, Seite 117

Versuch 8.6:

Darstellung von $-(\text{Tert.}-\text{butylphosphandithiolato})\text{bis}(\text{tricarbo- nyleisen}), (\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{P}^t\text{Bu}$, 8.4

Zu 2.2 g (8.5 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol pipettiert man unter Rühren bei RT 17.0 ml einer 1M $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ -Lösung in Toluol. Nach beendeter H_2 -Entwicklung (15 min) werden zur dunkel- braunen Suspension 1.4 g (8.5 mmol) $^t\text{BuPCl}_2$ in 10 ml Benzol getropft, wobei sich diese rotbraun färbt. Nach 1h wird alles Flüchtige im Vakuum verjagt, der braune Rückstand mit 50 ml Pentan digeriert und von 1.9 g braunem Niederschlag (100% NaCl = 1.0 g) abgefrittet. Engt man die Pentanphase auf die Hälfte ein, so können in der Kälte (Trockeneis) 2.2 g (5.1 mmol, 60%) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{P}^t\text{Bu}$, 8.4, in dunkelroten Kristallen vom Schmp. $45-47^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden.

$C_{10}H_9Fe_2O_6PS_2$ (431.97)

ber. C 27.81 H 2.10

gef. C 28.06 H 2.32

Spektroskopische Daten: Tabelle 8.1, Seite 117

Versuch 8.7:

Umsetzung von $-(\text{Chlorborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarbonylisen})$, 8.5,
mit $\text{BEt}_3/\text{Na}(\text{HBEt}_3)$

0.8 g (2.1 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl}$, 8.5, und 0.3 ml (2.1 mmol) BEt_3 in 30 ml Benzol werden 7 d bei RT gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt danach keine Umsetzung an ($^{11}\text{B} = 37.2$ ppm). Nach Zugabe von 1.0 ml einer 1M $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ -Lösung in Toluol findet Cl/Et-Austausch statt, der nach 3 h beendet ist. Die LM, entstandenes Et_2BCl und überschüssiges BEt_3 werden im ÖV in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Zurück bleiben 0.7 g (1.9 mmol, 90%) rotbraunes, festes $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BEt}$, 8.6.

^{11}B -NMR-spektroskopische Daten in Benzol: $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl}$ 37.2 ppm;
; BEt_3 86.5 ppm; Et_2BCl 77.8 ppm; $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BEt}$ in C_6D_6 52.5 ppm,
 $h(1/2) = 366$ Hz

Versuch 8.8:

Umsetzung von $-(\text{Dimethylaminoborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarboxyleisen})$, 8.7, mit BF_3

Durch eine Lösung von 1.3 g (3.3 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2$, 8.7, in 50 ml Benzol wird 20 min gasförmiges BF_3 geleitet und anschließend noch 1 h bei RT in der geschlossenen Apparatur gerührt. Nach dem Verjagen des LMs im Vakuum wird der rotbraune Feststoff aus Pentan umkristallisiert. Man isoliert 1.2 g (3.0 mmol, 91%) Edukt 8.7.

NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : $^{11}\text{B} = 33.2 \text{ ppm}$, $h(1/2) = 160 \text{ Hz}$; $^1\text{H} = 2.11 \text{ ppm}$; $^{13}\text{C} = 208.7$ CO 36.2 N(CH₃)₂

Versuch 8.9:

Versuch zur Darstellung von $-(\text{Fluorborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarboxyleisen})$, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BF}$, 8.8

Zu 1.0 g (2.9 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 20 ml Benzol tropft man 8.3 ml einer 1M $\text{Na}(\text{HBMe}_3)$ -Lösung in Benzol. Unter heftiger Gasentwicklung (H_2 ; BMe_3 , Sdp. $20^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$) fällt aus der roten Lösung ein voluminöser, brauner Niederschlag aus. Nach dem Verjagen des LMs sowie gelöstem BMe_3 in eine Kühlfalle bleibt ein braunes Pulver zurück. Dieses wird mit 20 ml Benzol suspendiert und mit 0.4 ml (2.9 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt. Nach dem Rühren über Nacht wird von 1.0 g (0.15 g = 100% LiF) braunem Niederschlag abgefrittet. Das rotbraune Filtrat wird bis zur Trockne eingengt. Man erhält 0.2 g eines rotbraunen Pulvers, das im ^{11}B -

NMR-Spektrum (C_6D_6) kein Signal zeigt.

Versuch 8.10:

Umsetzung von -(Bromborandithiolato)bis(tricarbonyleisen), 8.9,
mit $K_{2.8}/Na$ -Legierung

Zu 0.9 g (2.1 mmol) $(CO)_6Fe_2S_2BBr$, 8.9, in 50 ml Hexan gibt man 0.2 ml $K_{2.8}/Na$ -Legierung (3.6 mmol K) und rührt 1 h 30 min bei RT. Da ^{11}B -NMR-spektroskopisch nur das Edukt beobachtet ($^{11}B = 32.5$ ppm) wird, gibt man nochmals 0.4 ml K/Na-Legierung (7.2 mmol K) hinzu und hält 1h unter Rückfluss. Die anfänglich rote Lösung entfärbt sich unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags. Nach dem Abfritten (1.1 g Rückstand) wird das LM im Vakuum abgedampft. Zurück bleibt eine geringe Menge eines gelben Öls ($^1H =$ kein Signal; $^{11}B = 5.8$ ppm, $h(1/2) = 25$ Hz), das nicht weiter untersucht wurde.

Versuch 8.11:

Umsetzung von -(Bromborandithiolato)bis(tricarbonyleisen), 8.9,
mit Lithiumpulver

Zu 1.0 g (2.3 mmol) $(CO)_6Fe_2S_2BBr$, 8.9, in 50 ml Benzol gibt man 0.1 g (14.3 mmol) Li-Pulver sowie eine katalytische Menge an $HgCl_2$ und lässt bei RT rühren. Nach 15 min wird die Lösung dunkelrot, nach 45 min ist sie braun und nach 2 h 45 min farblos.

Der gebildete schwarze Niederschlag wird abgefrittet (1.5 g) und vom Filtrat das LM im Vakuum verjagt. Zurück bleibt wenig farbloses Öl (^1H = kein Signal; ^{11}B = 5.6 ppm).

Versuch 8.12:

Darstellung von -(Bis(dimethylamino)diboran(4)-B,B'-dithiolato)-bis(tricarbonylisen), $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11

Zu 3.0 g (8.7 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol pipettiert man bei RT unter starkem Rühren 17.5 ml einer 1M $\text{Na}(\text{HMe}_3)$ -Lösung in Benzol (5 min). Nach beendeter H_2 -Entwicklung (10 min) werden 3.3 ml (17.5 mmol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{Br}$ in 20 ml Benzol getropft, wobei sich die dunkelbraune Suspension rot färbt. Das LM wird im Vakuum verjagt, der verbleibende Rückstand 1 h im Vakuum belassen, danach mit 50 ml Pentan suspendiert und von 1.9 g braunem Niederschlag abgetrennt (1.8 g = 100% NaBr). Aus dem Filtrat werden durch Einengen des LM bei -10°C 1.9 g (4.2 mmol, 48%) dunkelrotes, kristallines 8.11 vom Schmp. $90-91^\circ\text{C}$ erhalten. Als Nebenprodukt, unter den dunkelroten Kristallen an 8.11, konnten drei tetraederförmige, farblose Kristalle aussortiert und NMR-spektroskopisch eindeutig als 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinan, $\text{B}_4\text{S}_2(\text{NMe}_2)_4$, charakterisiert werden. NMR-spektroskopische Daten in C_6D_6 : $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)$ ^{11}B = 42.2 ppm, $h(1/2)$ = 387 Hz; ^{13}C = 43.7, 39.9 ppm im Verhältniss 1:1; ^1H = 2.61, 2.34 ppm im Verhältniss 1:1; $\text{B}_4\text{S}_2(\text{NMe}_2)_4$ ^{11}B = 44.8 ppm, $h(1/2)$ = 326 Hz; ^{13}C = 43.5, 39.2 ppm im Verhältniss 1:1; ^1H = 2.84, 2.61 ppm im Verhältniss 1:1

Versuch 8.13 und 8.14:

Darstellung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Br})\text{NMe}_2$, 8.12

a) Zu 1.3 g (2.9 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, in 40 ml Pentan wird unter Rühren bei -78°C eine Emulsion von 0.3 ml BBr_3 in 10 ml Pentan zugetropft. Nach dem Erwärmen auf RT (3 h) verjagt man alles Flüchtige (LM und Me_2NBBr_2 , $^{11}\text{B} = 25.9$ ppm) im Vakuum. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert und ergibt 0.6 g (1.1 mmol, 40%) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Br})\text{NMe}_2$, 8.12, in dunkelroten Kristallen vom Schmp. $81\text{--}83^\circ\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{B}_2\text{BrFe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ (489.48)

ber. C 19.63 H 1.24 N 2.86

gef. C 20.10 H 1.68 N 2.81

Spektroskopische Daten: Tabelle 8.3, Seite 133

b) Zu 4.9 g (10.9 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, in 40 ml Hexan wird 1.0 ml (10.9 mmol) MeBBr_2 in 10 ml Hexan bei RT unter Rühren in 5 min zugetropft. Nach 1 h wird das LM und entstandenes $\text{MeB}(\text{Br})\text{NMe}_2$ ($^{11}\text{B} = 38.0$ ppm; Sdp. $42^\circ\text{C}/22$ Torr) im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand lieferte, aus 20 ml Hexan umkristallisiert (-10°C), 4.1 g (8.4 mmol, 77%) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Br})\text{NMe}_2$, 8.12, vom Schmp. $84\text{--}85^\circ\text{C}$ als rotbraunes Pulver.

Spektroskopische Daten: Tabelle 8.8, Seite 133

Versuch 8.15 und 8.16:

Darstellung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Cl})\text{NMe}_2$, 8.13

a) Zu 5.7 g (12.5 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, in 50 ml Hexan tropft man bei RT unter Rühren 1.6 ml (12.5 mmol) EtBCl_2 in 10 ml Hexan. Nach 3 h wird das LM sowie entstandenes $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})\text{Et}$ (^{11}B = 39.9 ppm) im Vakuum verjagt. Umkristallisieren des Rückstands aus 10 ml Pentan führte zu 1.9 g (4.3 mmol, 34%) rotem, kristallinem 8.13 vom Schmp. 78-80°C.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{B}_2\text{ClNFe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (445.03)

ber. C 21.59 H 1.36 N 3.15

gef. C 21.03 H 1.35 N 2.93

b) Zu 1.6 g (3.4 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, in 30 ml Benzol pipettiert man 0.5 ml (3.4 mmol) PhBCl_2 bei RT unter Rühren. Nach 3 h werden das LM und entstandenes $\text{PhB}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ (^{11}B = 35.7 ppm) im ÖV verjagt. Der rotbraune, zähe Rückstand wird 2 h im Vakuum belassen, um restliches, schwerflüchtiges $\text{PhB}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ (Sdp. 51-2°C/0.2 Torr) vom Produkt zu trennen. Die Tieftemperaturkristallisation (Trockeneis) des Rückstands aus 10 ml Pentan lieferte 0.4 g (0.9 mmol, 26%) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Cl})\text{NMe}_2$, 8.13, als rotes Pulver.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.3, Seite 133

Versuch 8.17:

Darstellung von $-(\text{Bromborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarbonylisen})$, $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BBr}$, 8.9

Zu 0.5 g (0.9 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Br})\text{NMe}_2$, 8.12, in 40 ml Pentan tropft man bei -78°C eine Emulsion von 0.1 ml BBr_3 in 10 ml Pentan. Nach dem Erwärmen auf RT (2 h) wird alles Flüchtige (LM und entstandenes Br_2BNMe_2 , $^{11}\text{B} = 26.0$ ppm, Sdp. $50^\circ\text{C}/1$ Torr) im ÖV abkondensiert. Der rote Rückstand wird mit 50 ml Pentan digeriert und von wenig hellroten Unlöslichem ($^{11}\text{B} = -7.4$ ppm) abgefrittet. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Einengen des LMs auf die Hälfte 0.2 g (0.5 mmol, 50%) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BBr}$, 8.9, in roten Kristallen.

NMR-spektroskopische Daten von 8.9: $^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) = 32.5$ ppm;
 $^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6) =$ kein Signal

Versuch 8.18:

Umsetzung von $-(\text{Chlorborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarbonylisen})$, 8.5, mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)(tert.-butylimino)boran

Zu 0.5 g (1.4 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl}$, 8.5, in 15 ml Pentan tropft man bei RT unter Rühren 3.2 ml (1.4 mmol) einer 0.43M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan. Nach etwa 30 min fällt aus der roten Lösung ein rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet und 1 h im ÖV getrocknet. Man erhält so 0.5 g (0.8 mmol, 56%) 8.14 als rostbraunes Pulver, welches ab 170°C unter Zersetzung schmilzt.

$C_{19}H_{27}B_2ClFe_2N_2O_6S_2$ (612.33)

ber. C 37.27 H 4.44 N 4.57

gef. C 37.24 H 4.74 N 4.53

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.19:

Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)(tert.-butylimino)boran

Zu 10.9 ml einer 0.64M Lösung von $tmbB=N^tBu$ (7.0 mmol) in Hexan tropft man bei RT unter Rühren in 10 min 1.0 g (7.0 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan in 15 ml Pentan. Die Reaktion ist laut ^{11}B -NMR-Spektrum nach 30 min beendet. Nach dem Verjagen der LM im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute 1.6 g (4.5 mmol, 64%) 8.16, farblose Kristallplättchen vom Schmp. 85-88°C.

Molmasse: 361 (massenspektroskopisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

$C_{15}H_{31}B_2ClN_2S_2$ (360.62)

ber. C 49.96 H 8.66 N 7.77

gef. C 50.06 H 8.77 N 7.76

Molmasse: 361 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl)

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.20:

Umsetzung von $-(\text{Dimethylaminoborandithiolato})\text{bis}(\text{tricarbonyl-} \text{eisen})$, 8.7, mit $(2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino})(\text{tert.-butylimino})\text{-boran}$

Zu 1.8 g (4.4 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2$, 8.7, in 10 ml Pentan tropft man bei RT unter Rühren 10.2 ml (4.4 mmol) einer 0.43M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan. Nach 3 d wird alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 1.8 g (2.9 mmol, 66%) 8.15 in weinroten Kristallen vom Schmp. 125-27°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (620.95)

ber. C 40.62 H 5.36 N 6.77

gef. C 40.51 H 5.19 N 6.71

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.21:

Umsetzung von $-(\text{Bis}(\text{dimethylamino})\text{diboran}(4)\text{-B,B'-dithiolato})\text{-bis}(\text{tricarbonyl-} \text{eisen})$, 8.11, mit $(2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino})(\text{tert.-butylimino})\text{boran}$

Zu 0.5 g (1.1 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, 8.11, in 10 ml Pentan tropft man 1.7 ml (1.1 mmol) einer 1.7M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan bei RT unter Rühren in 5 min zu. Über Nacht fällt aus der roten Lösung ein orangeroter Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet, mit Pentan nachgewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 0.3 g (0.5 mmol, 44%) 8.17 als orangerotes Pulver vom

Schmp. 120-21°C.

$C_{23}H_{39}B_3Fe_2N_4O_6S_2$ (675.84)

ber. C 40.88 H 5.82 N 8.29

gef. C 40.51 H 6.10 N 8.07

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.22:

Umsetzung von $(CO)_6Fe_2S_2B_2(Br)NMe_2$, 8.12, mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)(tert.-butylimino)boran

Zu 0.4 g (0.7 mmol) $(CO)_6Fe_2S_2B_2(Br)NMe_2$, 8.12, in 10 ml Pentan tropft man bei RT unter Rühren in 5 min 1.2 ml (0.7 mmol) einer 0.63M Lösung von $tmb=N^tBu$ in Hexan. Die anfänglich rotbraune Lösung färbt sich rot. Über Nacht fällt ein orangebrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.3 g (0.4 mmol, 47%) 8.18 vom Schmp. 125-26°C.

$C_{21}H_{33}B_3BrFe_2N_3O_6S_2$ (711.66)

ber. C 35.44 H 4.67 N 5.90

gef. C 34.83 H 4.57 N 5.74

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.23:

Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Cl})\text{NMe}_2$, 8.13, mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)(tert.-butylimino)boran

Zu 2.2 g (5.0 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{Cl})\text{NMe}_2$, 8.13, in 50 ml Hexan pipettiert man unter Rühren bei RT 6.0 ml (5.0 mmol) einer 0.82M Lösung von $\text{tmpB}=\text{N}^t\text{Bu}$ in Hexan. Nach 15 min wird die rote Lösung dunkler und nach 2 h fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet und 1 h im ÖV getrocknet. Man erhält 2.7 g (4.0 mmol, 81%) 8.19 als rotbraunes Pulver vom Schmp. 140-1°C. Kristalle dieser Substanz werden aus einem 1:4-Gemisch von Dichlormethan und Pentan erhalten. Umkristallisieren aus Toluol ergibt Kristalle, die beim Trocknen im Vakuum zu Pulver zerfallen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{B}_3\text{ClFe}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (667.21)

ber. C 37.80 H 4.99 N 6.30

gef. C 37.82 H 4.96 N 6.23

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.24:

Darstellung von 8.20

Zu 0.8 g (1.2 mmol) 8.19 in 10 ml Toluol tropft man bei RT unter Rühren in 15 min 0.06 g (1.2 mmol) LiNMe_2 , gelöst in 7 ml Toluol. Man rührt über Nacht, frittet von wenig braunem Niederschlag (LiCl) ab und verjagt das LM im Vakuum. Der rotbraune Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 0.3 g (0.4 mmol, 37%)

8.20 als rotbraunes Pulver, das sich ab 130°C unter Schwarzfärbung zersetzt.

$C_{23}H_{39}B_3Fe_2N_4O_6S_2$ (675.84)

ber. C 40.88 H 5.82 N 8.29

gef. C 40.81 H 6.00 N 7.84

NMR-spektroskopische Daten: Tabellen 8.6, 8.7; Seiten 136, 137

Versuch 8.25:

Umsetzung von $(CO)_6Fe_2S_2B_2(Br)NMe_2$, 8.12, mit $LiNMe_2$

Zu 1.0 g (2.1 mmol) $(CO)_6Fe_2S_2B_2(Br)NMe_2$, 8.12, in 50 ml Benzol tropft man bei RT unter Rühren in 5 min 0.1 g (2.1 mmol) $LiNMe_2$, gelöst in 20 ml Benzol. Nach dem Rühren über Nacht wird von einem braunem Niederschlag abgefrittet und das LM Benzol im ÖV verjagt. Man erhält 0.9 g (2.0 mmol, 95%) rotbraunes $(CO)_6Fe_2S_2B_2(NMe_2)_2$, 8.11.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.3, Seite 133

Versuch 8.26:

Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit einem Äquivalent 2-Chlor-1,3,dimethyl-1,3,2-diazaborolidin

Zu 2.0 g (5.8 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol pipettiert man 11.6 ml (11.6 mmol) einer 1M Lösung von $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ in Toluol. Aus der roten Lösung fällt ein voluminöser, dunkelbrauner Niederschlag aus. Nach beendeter H_2 -Entwicklung (10 min) gibt man 0.8 ml (5.8 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin dazu. Die Reaktionslösung wird hellbraun und der Niederschlag wird deutlich weniger. Nach 2 h Rühren bei RT wird von einem braunen Rückstand abgefrittet (NaCl) und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene, braune Feststoff wird NMR-spektroskopisch untersucht. Er enthält (NMR-spektroskopisch nachgewiesen) neben dem erwarteten 8.22 noch etwas "anomales Dimerisationsprodukt" 8.21. Eine Trennung beider Substanzen durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol gelang nicht.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.17, Seite 160

Versuch 8.27:

Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl}$, 8.5

Zu 2.3 g (6.7 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 20 ml Benzol pipettiert man 13.4 ml einer 1M Lösung von $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ in Toluol. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelbraun und es fällt ein voluminöser Niederschlag. Nach beendeter H_2 -Entwicklung tropft man 2.6 g (6.7 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BCl}$, 8.5, in 20 ml Benzol zu. Nach 2 h Rühren bei

RT werden von der rotbraunen Lösung die LM im Vakuum abkondensiert. Man erhält 5.1 g 8.23, das mit NaCl verunreinigt ist. Löst man das Produkt in 50 ml THF so können von 0.3 g (5.6 mmol, 84%) NaCl abgefrittet werden. Versucht man das THF im Vakuum zu verjagen, so erhält man eine gallertartige, braune Masse, die auch durch 25 ml Hexan nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.17, Seite 160

Versuch 8.28:

Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2^{2-}$ mit 9-Chlor-9-borabicyclo(3.3.1)nonan

Zu 3.3 g (8.8 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 20 ml Benzol pipettiert man 17.6 ml einer 1M Lösung von $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ in Toluol. Nach beendeter H_2 -Entwicklung (10 min) werden 1.4 g (8.8 mmol) 9-Cl-BBN in 25 ml Benzol zugetropft (5 min). Die Reaktionslösung erwärmt sich; sie wird rotbraun und der dunkelbraune, voluminöse Niederschlag geht in Lösung. Nach 1 h 30 min Rühren bei RT werden die LM im Vakuum abkondensiert. Zurück bleiben 4.9 g eines Gemisches aus NaCl und 8.23. Löst man das gelbbraune Pulver in THF, kann man 0.1 g (1.9 mmol, 21%) NaCl abfritten. Der Versuch der Kristallisation in der Kälte (-10°C) bei reduzierter LM-Menge hat keinen Erfolg. Versucht man das THF von der Lösung im Vakuum zu verjagen, so bleibt nur eine zähe, braune Masse zurück.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.17, Seite 160

Versuch 8.29:

Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, mit einem Äquivalent NaBH_4

Zu 2.0 g (5.8 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol werden bei RT unter Rühren 0.2 g (5.8 mmol) NaBH_4 , gelöst in 30 ml Diglyme, in 15 min zugetropft. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, man beobachtet Gasentwicklung (H_2) und ein leichtes Erwärmen des Reaktionskolben. Nach 2 d werden die LM im Vakuum verjagt. Man erhält kein trockenes 8.25, sondern nur eine dunkelbraune, gallertartige Masse, die NMR-spektroskopisch untersucht werden.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.17, Seite 160

Versuch 8.30:

Umsetzung von zwei Äquivalenten $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, mit NaBH_4

Zu 2.0 g (5.8 mmol) $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2$, 8.0, in 50 ml Benzol werden bei RT in 15 min unter Rühren 0.1 g (2.9 mmol) NaBH_4 , gelöst in 20 ml Diglyme, zugetropft. Die Lösung schäumt auf (H_2 -Entwicklung) und färbt sich dunkelbraun. Nach Rühren über Nacht verjagt man die LM im Vakuum. Zurück bleibt ein schwarzgefärbtes Öl, das mit Pentan nicht in eine Suspension überführt werden kann. Auch ein Kristallisationsversuch aus der Reaktionslösung bei -10°C führt zu keinem Ergebnis. Die Lösung enthält ^{11}B -NMR-spektroskopisch das Anion $\text{B}[(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2]_2^-$.

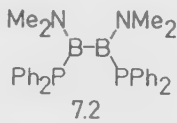
NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 8.17, Seite 160

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

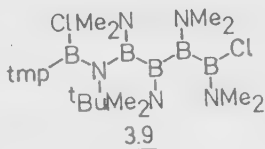
Mit der Synthese zahlreicher neuer acyclischer Di- sowie Polyboran-Verbindungen wurde die Basis für die Erforschung der Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindungen als Synthesebausteine in der präparativen Borchemie geschaffen.

Es wurden u.a. folgende neuartige Di- und Polyboranderivate dargestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht:

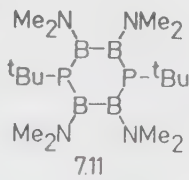
1) das $B_2(NMe_2)_2(PPh_2)_2$ als ein Vertreter eines diphosphorsubstituierten Diboran(4)-Derivats mit dreifach koordiniertem Bor- und Phosphoratomen.



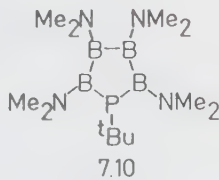
2) eine acyclisches Tetraboran(6)-Verbindung durch Chloroborierung von $tmpB=N^tBu$ mit $B_4(NMe_2)_4Cl_2$.



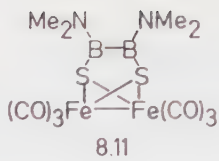
3) das sechsgliedrige, cyclische $B_4(NMe_2)_4P_2(^tBu)_2$ mit zwei Diboran(4)-Einheiten im Ringsystem.



4) der Fünfringheterocyclus $B_4(NMe_2)_4P^tBu$ mit einem Tetraboran(6)-Fragment als Ringbestandteil.



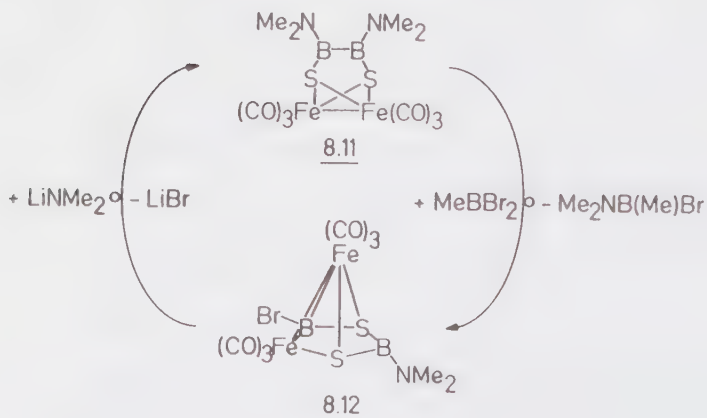
5) der Fe-S-B-Cluster $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$, mit einem die Schwefelatome überbrückende Diboran(4)-Einheit.



6) das $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4$, eine cyclische Tetraboran(6)-Verbindung.

7) die Cluster-Verbindungen $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{BCl})\text{B}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{BuBtmp}$ und $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{BNMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{BuBtmp}$. Die Kenntnis ihrer Strukturen schuf die Voraussetzung für die gezielte Entdeckung der reversiblen, substituentenkontrollierten Umlagerung einer klassischen in eine nicht-klassische Struktur.

Es ist das erste Beispiel dieser Art!



LEBENS LAUF

Wilfried Rattay Augsburgstr. 100 8034 Germering 2

geboren am 22.03.1958

geboren in Barten

Familienstand verheiratet, ein Kind

Konfession evangelisch

Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung 1964-1968 Grundschule Germering
1968-1977 Gymnasium Germering:
Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst 1977-1978

Studium 1978-1983 Ludwig-Maximilians-Universität
München: Chemie Diplom
1983-1984 Anfertigung der Diplomarbeit
bei Prof. Dr. H.Nöth am Institut für
Anorganische Chemie der Universität
München

Promotion 1984-1987 unter Anleitung von Herrn
Prof. Dr. H. Nöth
seit 1984 wissenschaftliche Hilfskraft

